

Verwendung von Polymerisaten auf Basis von N-Vinylcaprolactam

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft kosmetische Zubereitungen, insbesondere für haarkosmetische Anwendungen, die Copolymerisate auf der Basis von N-Vinyl-Lactamen und N-Vinyl-heterocyclischen Verbindungen enthalten.

10

Stand der Technik

N-Vinyl-Lactam enthaltende Copolymerisate wie Luviskol K, Luviskol VA, Luviquat Hold oder Luviskol Plus (BASF) werden 15 in kosmetischen, insbesondere haarkosmetischen Zubereitungen, insbesondere als Haarfestiger verwendet.

Für die Haarkosmetik werden in zunehmendem Maße Gelzubereitungen verwendet. Haarfestiger in solchen Gelzubereitungen sowie die 20 Gelzubereitung sollten die folgenden Anforderungen erfüllen. Nicht toxisch, klar, farblos, nicht klebrig, hohe Festigungswirkung, wenig hygroskopisch, gute Konsistenz.

Die hierbei verwendeten Copolymerisate zeigen noch teilweise

25 verbesserungsbedürftige Eigenschaften. Mit Ausnahme einiger
nicht-ionischer Copolymere wie Luviskol K 90, -K30, Luviskol VA
64 (BASF) oder Polyvinylformamid sind die meisten Gele trüb bis
opak. Ebenso ist die Wasseraufnahmebereitschaft sowie die
Klebrigkeit der mit diesen Copolymerisaten behandelten Haare

30 zu hoch. Ebenso ist der Festigungseffekt noch verbesserungsfähig.

Die erfindungsgemäßen Polymere weisen obige Nachteile nicht auf. Es wurde gefunden, dass kationisierbare, bevorzugt N-haltige Monomere mit einem Anteil bis 5 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 4 Gew.-% 35 besonders klare Gele mit guter Festigung ergeben. Überraschenderweise wurde gefunden, dass ein kleiner Anteil Monomer C zu wesentlich verbesserten Eigenschaften führt.

40

In der DE-C 12 61 822 werden Mischpolymerisate von N-Vinyl-caprolactam mit beispielsweise N-Vinylimidazol und N-Vinyl-pyrrolidon beschrieben. Die Mischpolymerisate dienen als Mittel zur Verminderung der Pigmentwanderung beim Färben von Faser-material mit Pigmentfarbstoff-Flotten.

Die EP 0 455 081 beschreibt Mischpolymerisate von

35 bis 65 Gew. % N-Vinylcaprolactam,

10 35 bis 65 Gew. % einer Mischung aus 5 bis 50 Gew.-Teilen
N-Vinylimidazol und 10 bis 60 Gew.-Teilen
N-Vinylpyrrolidon (was einem VI : VP (VI/VP)
Verhältnis zwischen 1 : 12 (1/12) und 5 : 1
(5/1) entspricht)

15 0 bis 4 Gew. % weiterer radikalisch copolymerisierbarer Monomere,

sowie die Anwendung solcher Mischpolymere als Haarfestigungsund -haarpflegemittel.

20

Die WO 9831328 beschreibt wässrige Zubereitungen, enthaltend
(a) 0,1 bis 10 Gew.-% eines Copolymerisats auf Basis von N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon und (b) 0,1 bis
10 Gew.-% mindestens eines Polyoxyethylen-C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-monoalkylethers,
25 sowie ihre Verwendung in kosmetischen Formulierungen.

Die EP 0709411 beschreibt lösliche Copolymerisate mit 15 bis 84,99 Gew.-% mindestens eines Monomeren aus der Gruppe von N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon in 30 alkoholischer Lösung.

Gefunden wurde die Verwendung von Polymerisaten aus

1 bis 98,9 Gew.-% Vinylcaprolactam (Monomer A)

35 1 bis 98,9 Gew.-% Vinylpyrrolidon (Monomer B)

0,1 bis 5 Gew.-% Vinylimidazol (Monomer C)

0 bis 10 Gew.-% Monomer D

40

wobei das Gewichtverhältnis von Monomer C zu Monomer B (Monomer C/Monomer B) kleiner als 1:12 (1/12) ist,

bevorzugt

. 3

30 bis 59 Gew.-% Vinylcaprolactam (Monomer A)
40 bis 69 Gew.-% Vinylpyrrolidon (Monomer B)
1 bis 4 Gew.-% Vinylimidazol (Monomer C)
0 bis 10 Gew.-% Monomer D
5 0 bis 10 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmonomermenge)
Polymer E,

wobei das Gewichtsverhältnis Monomer C zu Monomer B (Monomer C/Monomr B) kleiner als 1:13 ist, in der Haarkosmetik

10
Besonders bevorzugt werden Polymerisate aus

35 bis 50 Gew.-% Vinylcaprolactam (Monomer A)
49 bis 62 Gew.-% Vinylpyrrolidon (Monomer B)
15 1 bis 3 Gew.-% Vinylimidazol (Monomer C)
0 bis 10 Gew.-% Monomer D
0 bis 10 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmonomermenge)
Polymer E,

20 wobei das Gewichtsverhältnis Monomer C zu Monomer B kleiner oder gleich 1:14 ist,

in der Haarkosmetik, insbesondere als Haarfestiger verwendet.

25 Besonders bevorzugt werden Polymere, bei den das Verhältnis von Monomer C zu Monomer B kleiner oder gleich 1:15, insbesondere 1:20, ganz besonders 1:23, beträgt.

Unter N-Vinylcaprolactam (Monomer A) ist N-vinyl-E-Capro-30 lactam zu verstehen. Monomer A wird in einer Menge von 1 bis 98,9 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 59 Gew.-%, insbesondere 35 bis 50 Gew.-%, verwendet.

Als Monomer B wird Vinylpyrrolidon eingesetzt.

35 Monomer B wird in einer Menge von 1 bis 98,9 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 69 Gew.-%, insbesondere 49 bis 62 Gew.-% eingesetzt.

Als Monomer C wird ein Vinylimidazol der allgemeinen Formel XI 40 eingesetzt, worin  $R^{40}$  bis  $R^{42}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder Phenyl steht. Bevorzugt steht  $R^{40}$  bis  $R^{42}$  für Wasserstoff und Methyl

$$R^{41}$$
  $N$   $R^{40}$   $(XI)$  .

Monomer C wird in einer Menge von

10 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 4 Gew.-%,
insbesondere 1 bis 3 Gew.-%, eingesetzt.

Als Monomere D können folgende Monomere verwendet werden:

15 Die bevorzugten zusätzlich eingesetzten ethylenisch ungesättigten können durch die folgende allgemeine Formel beschrieben werden:

#### 20 wobei

X ausgewählt ist aus der Gruppe der Reste -OH, -OM, -OR<sup>21</sup>, NH<sub>2</sub>, -NHR<sup>21</sup>, N(R<sup>21</sup>)<sub>2</sub>;

25 M ist ein Kation ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>++</sup>, Ca<sup>++</sup>, Zn<sup>++</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Alkylammonium, Dialkylammonium, Trialkylammonium und Tetraalkylammonium;

die Reste R<sup>21</sup> können identisch oder verschieden ausgewählt werden 30 aus der Gruppe bestehend aus -H, C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> linear- oder verzweigtkettige Alkylreste, N,N-Dimethylaminoethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxypropyl oder Ethoxypropyl.

- 35 R<sup>20</sup> und R<sup>19</sup> sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: -H, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> linear- oder verzweigtkettige Alkyl-ketten, Methoxy, Ethoxy, 2-Hydroxyethoxy, 2-Methoxyethoxy und 2-Ethoxyethyl.
- 40 Repräsentative aber nicht limitierende Beispiele von geeigneten Monomeren (D) sind zum Beispiel Acrylsäure oder Methacrylsäure und deren Salze, Ester und Amide. Die Salze können von jedem beliebigen nicht toxischen Metall, Ammonium oder substituierten Ammonium-Gegenionen abgeleitet sein.

Die Ester können abgeleitet sein von C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> linearen, C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> verzweigtkettigen oder C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> carbocyclischen Alkoholen, von mehrfachfunktionellen Alkoholen mit 2 bis etwa 8 Hydroxylgruppen wie Ethylenglycol, Hexylenglycol, Glycerin und 1,2,6-Hexantriol, von Aminoalkoholen oder von Alkoholethern wie Methoxyethanol und Ethoxyethanol, (Alkyl)Polyethylenglykolen, (Alkly)Polypropylenglykolen oder ethoxylierten Fettalkoholen, beispielsweise C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettalkoholen umgesetzt mit 1 bis 200 Ethylenoxid-Einheiten.

Ferner eignen sich N,N-Dialkylaminoalkylacrylate- und -methacrylate und N-Dialkylaminoalkylacryl- und -methacrylamide der allgemeinen Formel (VII)

$$= (R^{23})_g$$

$$= Z^{1} - R^{24} - NR^{25}R^{26} \qquad (VII)$$

20 mit

40

R<sup>22</sup> = H, Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen,

 $R^{23}$  = H, Methyl,

 $R^{24}$  = Alkylen mit 1 bis 24 C-Atomen, optional

substituiert durch Alkyl,

**25**  $R^{25}$   $R^{26}$  =  $C_1-C_{40}$  Alkylrest,

Z = Stickstoff für g = 1 oder Sauerstoff für g = 0

Die Amide können unsubstituiert, N-Alkyl oder N-Alkylamino monosubstituiert oder N,N-dialkylsubstituiert oder N,N-dialkylamino-disubstituiert vorliegen, worin die Alkyl- oder Alkylaminogruppen von C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> linearen, C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> verzweigtkettigen, oder C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> carbocyclischen Einheiten abgeleitet sind. Zusätzlich können die Alkylaminogruppen quaternisiert werden.

Bevorzugte Comonomere der Formel VII sind N,N-Dimethylaminomethyl (meth) acrylat, N,N-Diethylaminomethyl (meth) acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl (meth) acrylat, N,N-Diethylaminoethyl (meth) acrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid und N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid.

Ebenfalls verwendbare Monomere (D) sind substituierte Acrylsäuren sowie Salze, Ester und Amide davon, wobei die Substituenten an den Kohlenstoffatomen in der zwei oder drei Position der Acrylsäure stehen, und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der

45 Gruppe bestehend aus C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> Alkyl, -CN, COOH besonders bevorzugt Methacrylsäure, Ethacrylsäure und 3-Cyanoacrylsäure. Diese Salze, Ester und Amide dieser substituierten Acrylsäuren können wie oben

für die Salze, Ester und Amide der Acrylsäure beschrieben ausgewählt werden.

Andere geeignete Monomere (D) sind Allylester von C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> linearen, 5 C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> verzweigtkettigen oder C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> carbocyclische Carbonsäuren, Vinyl- oder Allylhalogenide, bevorzugt Vinylchlorid und Allylchlorid, Vinylether, bevorzugt Methyl-, Ethyl-, Butyl- oder Dodecylvinylether, Vinyl- oder Allyl-substituierte heterocyclische Verbindungen, bevorzugt Vinylpyridin, Vinyloxazolin und Allylpyridin.

Weiterhin sind N-Vinylimidazol-Derivate der allgemeinen Formel VIII geeignet, worin  $R^{27}$  bis  $R^{29}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder Phenyl steht:

15

$$R^{29} \longrightarrow R^{27} \qquad (VIII)$$

$$R^{28}$$

20

Weitere geeignete Monomere (D) sind Diallylamine der allgemeinen Formel (IX)

25

30

mit  $R^{30} = C_1$ - bis  $C_{24}$ -Alkyl

Weitere geeignete Monomere (D) sind Vinylidenchlorid; und Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppel-35 bindung, bevorzugt Styrol, alpha-Methylstyrol, tert.-Butylstyrol, Butadien, Isopren, Cyclohexadien, Ethylen, Propylen, 1-Buten, 2-Buten, Isobutylen, Vinyltoluol, sowie Mischungen dieser Monomere.

Besonders geeignete Comonomere. (D) sind Acrylsäure, Methacryl40 säure, Ethylacrylsäure, Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, t-Butylacrylat,
2-Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Decylmeth45 acrylat, Methylethacrylat, Ethylethacrylat, n-Butylethacrylat,

iso-Butylethacrylat, Ethylethacrylat, n-Butylethacrylat, iso-Butylethacrylat, t-Butyl-ethacrylat, 2-Ethylhexylethacrylat, Decylethacrylat, Stearyl (meth) acrylat, 2,3-Dihydroxypropyl-

säure;

acrylat, 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylate, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylethacrylat, 2-Methoxyethylacrylat, 2-Methoxyethylmethacrylat, 2-Methoxyethylethacrylat, 2-Ethoxyethylmethacrylat, 2-Ethoxyethylmethacrylat, 2-Ethoxyethylethacrylat, Hydroxypropylmethacrylate, Glycerylmonoacrylat, Glycerylmonomethacrylat, Polyalkylenglykol(meth)acrylate, ungesättigte Sulfonsäuren wie zum Beispiel Acrylamidopropansulfon-

- 10 Acrylamid, Methacrylamid, Ethacrylamid, N-Methylacrylamid,
   N,N-Dimethylacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Isopropylacrylamid,
   N-Butylacrylamid, N-t-Butylacrylamid, N-Octylacrylamid,
   N-t-Octylacrylamid, N-Octadecylacrylamid, N-Phenylacrylamid,
   N-Methylmethacrylamid, N-Ethylmethacrylamid, N-Dodecylmethacryl15 amid, 1-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylvinylimidazol, N,N-Di methylaminomethyl (meth)acrylat, N,N-Diethylaminomethyl (meth) acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl (meth)acrylat, N,N-Diethylamino ethyl (meth)acrylat, N,N-Dimethylaminobutyl (meth)acrylat, N,N-Di ethylaminobutyl (meth)acrylat, N,N-Dimethylaminohexyl (meth) acrylat, N,N-Dimethylaminooctyl (meth)acrylat, N,N-Dimethylamino dodecyl (meth)acrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid,
   N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(dimethylamino) butyl]methacrylamid, N-[8-(dimethylamino)octyl]methacrylamid,
- Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid und seine Halbester, Crotonsäure, Itaconsäure, Diallyldimethylammoniumchlorid, Vinylether (zum Beispiel: Methyle, Ethyle, Butyle oder Dodecylvinylether), Methylvinylketon, Maleimid, Vinylpyridin, Vinylimidazol, Vinylfuran, Styrol, Styrolsulfonat, Allylalkohol, und Mischungen

N-[12-(dimethylamino)dodecyl]methacrylamid, N-[3-(diethylamino)-

25 propyl]methacrylamid, N-[3-(diethylamino)propyl]acrylamid;

- Von diesen sind besonders bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid sowie 35 dessen Halbester, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat,
- 35 dessen Halbester, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylacrylat, t-Butylacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, acrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat, N-t-Butylacrylamid, N-Octylacrylamid, 2-Hydroxyethylacrylat,
- 40 Hydroxypropylacrylate, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylate, Alkylenglykol(meth)acrylate, Styrol, ungesättigte
  Sulfonsäuren wie zum Beispiel Acrylamidopropansulfonsäure, Vinylether (z.B.: Methyl-, Ethyl-, Butyl- oder Dodecylvinylether),
  1-Vinyl-2-methylimidazol, N,N-Dimethylaminomethylmethacrylat
- 45 und N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid; 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid, 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat,
  N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]-

methacrylamid quaternisiert mit Methylchlorid, Methylsulfat oder Diethylsulfat.

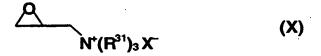
Monomere, mit einem basischen Stickstoffatom, können dabei auf 5 folgende Weise quarternisiert werden:

Zur Quaternisierung der Amine eignen sich beispielsweise Alkylhalogenide mit 1 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe, z.B.

Methylchlorid, Methylbromid, Methyliodid, Ethylchlorid, Ethyl
10 bromid, Propylchlorid, Hexylchlorid, Dodecylchlorid, Laurylchlorid und Benzylhalogenide, insbesondere Benzylchlorid und Benzylbromid. Weitere geeignete Quaternierungsmittel sind Dialkylsulfate, insbesondere Dimethylsulfat oder Diethylsulfat. Die Quaternierung der basischen Amine kann auch mit Alkylenoxiden wie Ethylenoxid oder Propylenoxid in Gegenwart von Säuren durchgeführt werden. Bevorzugte Quaternierungsmittel sind: Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Diethylsulfat.

Die Quaternisierung kann vor der Polymerisation oder nach der 20 Polymerisation durchgeführt werden.

Außerdem können die Umsetzungsprodukte von ungesättigten Säuren, wie z.B. Acrylsäure oder Methacrylsäure, mit einem quaternisierten Epichlorhydrin der allgemeinen Formel (X) eingesetzt werden  $(R^{31} = C_1 - bis C_{40} - Alkyl)$ .



30

Beispiele hierfür sind zum Beispiel: (Meth)acryloyloxyhydroxypropyltrimethylammoniumchlorid und (Meth)acryloyloxyhydroxypropyltriethylammoniumchlorid.

Die basischen Monomere können auch kationisiert werden, indem sie mit Mineralsäuren, wie z.B. Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Iodwasserstoffsäure, Phosphorsäure oder Salpetersäure, oder mit organischen Säuren, wie z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, oder Citronensäure, neutralisiert werden.

Weiterhin geeignet als Monomere (D) sind offenkettige N=Vinyl-amidverbindungen der allgemeinen Formel (I)

$$R^3$$
 $R^2$ 
 $R^1$ 
(I)

wobei  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  = H oder  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkyl bedeuten sowie

offenkettige N-Vinylamidverbindung wie beispielsweise N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinylpropionamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid und N-Vinyl-butyramid. Aus dieser

15 Gruppe von Monomeren verwendet man vorzugsweise N-Vinylformamid.

Weiterhin geeignet als Monomere (D) sind auch Polyetheracrylate, worunter im Rahmen dieser Erfindung allgemein Ester  $\alpha, \beta$ -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Polyetherolen 20 verstanden werden. Geeignete Polyetherole sind lineare oder verzweigte, endständige Hydroxylgruppen aufweisende Substanzen, die Etherbindungen enthalten. Im Allgemeinen weisen sie ein Molekulargewicht im Bereich von etwa 150 bis 20 000 auf. Geeignete Polyetherole sind Polyalkylenglycole, wie Polyethylenglycole, 25 Polypropylenglycole, Polytetrahydrofurane und Alkylenoxidcopolymere. Geeignete Alkylenoxide zur Herstellung von Alkylenoxidcopolymeren sind z.B. Ethylenoxid, Propylenoxid, Epichlorhydrin, 1,2- und 2,3-Butylenoxid. Die Alkylenoxidcopolymere können die Alkylenoxideinheiten statistisch verteilt oder in Form von 30 Blöcken einpolymerisiert enthalten. Bevorzugt sind Ethylenoxid/ Propylenoxid-Copolymere. Bevorzugt als Monomer D sind Polyetheracrylate der allgemeinen Formel II

worin

40

die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist,

k und 1 unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 500 stehen, wobei die Summe aus k und 1 mindestens 5 beträgt,

- $R^5$  für Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl steht, und
- R6 für Wasserstoff oder C1-C18-Alkyl steht,
- 45 Y für O oder NR $^7$  steht, wobei R $^7$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl oder  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkyl steht.

Bevorzugt steht k für eine ganze Zahl von 1 bis 500, insbesondere 3 bis 250. Bevorzugt steht l für eine ganze Zahl von 0 bis 100.

Bevorzugt steht R<sup>5</sup> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Iso-5 propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl oder n-Hexyl, insbesondere für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

Vorzugsweise steht R<sup>6</sup> in der Formel II für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, n-Pentyl, 10 n-Hexyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Decyl, Lauryl, Palmityl oder Stearyl.

Vorzugsweise steht Y in der Formel II für O oder NH.

15 Geeignete Polyetheracrylate sind z.B. die Polykondensationsprodukte der zuvor genannten α,β-ethylenisch ungesättigten Monound/oder Dicarbonsäuren und deren Säurechloriden, -amiden und Anhydriden mit Polyetherolen. Geeignete Polyetherole können leicht durch Umsetzung von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid und/oder Epi-chlorhydrin mit einem Startermolekül, wie Wasser oder einem kurzkettigen Alkohol R<sup>6</sup>-OH hergestellt werden. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischung eingesetzt werden. Die Polyetheracrylate können allein oder in Mischungen zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten
25 Polymere verwendet werden.

Als vernetzende Monomere (D) können Verbindungen mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen eingesetzt werden, wie zum Beispiel Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure und mehrwertigen Alkoholen, Ether von mindestens zweiwertigen Alkoholen, wie

zum Beispiel Vinylether oder Allylether.

Beispiele für die zugrundeliegenden Alkohole sind zweiwertige

35 Alkohole wie 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol,
1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,4-Butandiol,
But-2-en-1,4-diol, 1,2-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, 1,2-Hexandiol,
1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,12-Dodecandiol,
Neopentylglykol, 3-Methylpentan-1,5-diol, 2,5-Dimethyl-1,3-hexan
40 diol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 1,2-Cyclohexandiol,
1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Hydroxypivalinsäure-neopentylglycolmonoester, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis[4-(2-hydroxypropyl)phenyl]propan, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol,

45 Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, 3-Thio-pentan-1,5-diol,

sowie Polyethylenglykole, Polypropylenglykole und Polytetrahydrofurane mit Molekulargewichten von jeweils 200 bis 10000. Außer den Homopolymerisaten des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids können auch Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid oder Propylenoxid oder Copolymerisate, die Ethylenoxid- und Propylenoxid-Gruppen eingebaut enthalten, eingesetzt werden. Beispiele für zugrundeliegende Alkohole mit mehr als zwei OH-Gruppen sind Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, 1,2,5-Pentantriol, 1,2,6-Hexantriol, Triethoxycyanursäure, Sorbitan, Zucker wie Saccharose, Glucose, Mannose. Selbstverständlich können die mehrwertigen Alkohole auch nach Umsetzung mit Ethylenoxid oder Propylenoxid als die entsprechenden Ethoxylate bzw. Propoxylate eingesetzt werden. Die mehrwertigen Alkohole können auch zunächst durch Umsetzung mit Epichlorhydrin in die entsprechenden Glycidylether überführt werden.

Weitere geeignete Vernetzer sind die Vinylester oder die Ester einwertiger, ungesättigter Alkohole mit ethylenisch ungesättigten C3- bis C6-Carbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure. Beispiele für solche Alkohole sind Allylalkohol, 1-Buten-3-ol, 5-Hexen-1-ol, 1-Octen-3-ol, 9-Decen-1-ol, Dicyclopentenylalkohol, 10-Undecen-1-ol, Zimtalkohol, Citronellol, Crotylalkohol oder cis-9-Octadecen-1-ol. Man kann aber auch die einwertigen, ungesättigten Alkohole mit mehrwertigen Carbonsäuren verestern, beispielsweise Malonsäure, Weinsäure, Trimellitsäure, Phthalsäure, Terephthalssäure, Citronensäure oder Bernsteinsäure.

Weitere geeignete Vernetzer sind Ester ungesättigter Carbonsäuren mit den oben beschriebenen mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise der Ölsäure, Crotonsäure, Zimtsäure oder 10-Undecensäure.

Außerdem geeignet sind geradkettige oder verzweigte, lineare oder cyclische aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die über mindestens zwei Doppelbindungen verfügen, welche bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht konjugiert sein dürfen, z.B. Divinylbenzol, Divinyltoluol, 1,7-Octadien, 1,9-Decadien, 4-Vinyl-1-cyclohexen, Trivinylcyclohexan oder Polybutadiene mit Molekulargewichten von 200 bis 20000.

Ferner geeignet sind Amide von ungesättigten Carbonsäuren,

40 wie z.B., Acryl- und Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure,
und N-Allylaminen von mindestens zweiwertigen Aminen, wie zum
Beispiel 1,2-Diaminomethan, 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 1,12-Dodecandiamin,
Piperazin, Diethylentriamin oder Isophorondiamin. Ebenfalls

45 geeignet sind die Amide aus Allylamin und ungesättigten Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Malein-

säure, oder mindestens zweiwertigen Carbonsäuren, wie sie oben beschrieben wurden.

Ferner sind Triallylamin oder entsprechende Ammoniumsalze, z.B. 5 Triallylmethylammoniumchlorid oder -methylsulfat, als Vernetzer geeignet.

Weiterhin können N-Vinylverbindungen von Harnstoffderivaten, mindestens zweiwertigen Amiden, Cyanuraten oder Urethanen, bei-10 spielsweise von Harnstoff, Ethylenharnstoff, Propylenharnstoff oder Weinsäurediamid, z.B. N,N'-Divinylethylenharnstoff oder N,N'-Divinylpropylenharnstoff eingesetzt werden.

Weitere geeignete Vernetzer sind Divinyldioxan, Tetraallylsilan 15 oder Tetravinylsilan.

Besonders bevorzugte Vernetzer sind beispielsweise Methylenbisacrylamid, Divinylbenzol, Triallylamin und Triallylammoniumsalze, Divinylimidazol, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Umsetzungsprodukte 20 mehrwertiger Alkohole mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Polyalkylenoxiden oder mehrwertigen Alkoholen, die mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid

und/oder Epichlorhydrin umgesetzt worden sind, sowie Allyl- oder

Vinylether von mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise 1,2-Ethan25 diol, 1,4-Butandiol, Diethylenglykol, Trimethylolpropan,
Glycerin, Pentaerythrit, Sorbitan und Zucker wie Saccharose,
Glucose, Mannose.

Ganz besonders bevorzugt als Vernetzer sind Pentaerythrittri30 allylether, Allylether von Zuckern wie Saccharose, Glucose,
Mannose, Divinylbenzol, Methylenbisacrylamid, N,N'-Divinylethylenharnstoff, und (Meth-)Acrylsäureester von Glykol, Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin oder (Meth)Acrylsäureester
von mit Ethylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetzten Glykol,
35 Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin.

Der Anteil der Monomeren (D) beträgt 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0 bis 2 Gew.-%.

- 40 Das Polymer (E) wird bevorzugt ausgewählt aus
  - E1) polyetherhaltigen Verbindungen
  - E2) Polymerisaten, die mindestens 5 Gew.-% an Vinylpyrrolidoneinheiten einpolymerisiert enthalten
- **45** E3) Polymerisaten, die mindestens 50 Gew.-% an Vinylalkohol-Einheiten enthalten
  - E4) natürliche Substanzen E4), die Saccharid-Strukturen enthalten

Als polyetherhaltige Verbindung E1) können sowohl Polyalkylenoxide auf Basis von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und weiteren Alkylenoxiden als auch Polyglycerin verwendet werden. Je nach Art der Monomerbausteine enthalten die Polymere folgende 5 Struktureinheiten.

$$-(CH_2)_2-0-$$
,  $-(CH_2)_3-0-$ ,  $-(CH_2)_4-0-$ ,  $-CH_2-CH(R^9)-0-$ ,  $-CH_2-CHOR^{10}-CH_2-0-$ 

mit

10

 $R^9$   $C_1-C_{24}-Alkyl;$ 

 $R^{10}$  Wasserstoff,  $C_1-C_{24}-Alkyl$ ,  $R^9-C(=0)-$ ,  $R^9-NH-C(=0)-$ .

15 Dabei kann es sich bei den Struktureinheiten sowohl um Homopolymere als auch um statistische Copolymere und Blockcopolymere handeln.

Bevorzugt werden als Polymer (E) Polymerisate der allgemeinen 20 Formel II verwendet, mit einem Molekulargewicht >300

$$R^{4} \left( O - (R^{5} - O)_{u} - (R^{6} - O)_{v} - (R^{7} - O)_{w} - A - (R^{5} - O)_{x} - (R^{6} - O)_{y} - R^{7} - O)_{z} \right) = R^{8} n$$
25

in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

30

 $R^4$  Wasserstoff,  $C_1-C_{24}-Alkyl$ ,  $R^9-C(=0)-$ ,  $R^9-NH-C(=0)-$ , Polyalkoholrest;

 $R^8$  Wasserstoff,  $C_1-C_{24}-Alkyl$ ,  $R^9-C(=0)-$ ,  $R^9-NH-C(=0)-$ ;

35

R<sup>5</sup> bis R<sup>7</sup>  $-(CH_2)_2-, -(CH_2)_3-, -(CH_2)_4-, -CH_2-CH(R^9)-, -CH_2-CHOR^{10}-CH_2-;$ 

 $R^9$   $C_1-C_{24}-Alkyl;$ 

40

 $R^{10}$  Wasserstoff,  $C_1-C_{24}-Alkyl$ ,  $R^9-C(=0)-$ ,  $R^9-NH-C(=0)-$ ;

A -C(=O)-O, -C(=O)-B-C(=O)-O, -C(=O)-NH-B-NH-C(=O)-O;

45

B -(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>-, Arylen, ggf. substituiert;

```
n 1 bis 1000;
```

s 0 bis 1000;

5 t 1 bis 12;

u 1 bis 5000;

v 0 bis 5000;

10

w 0 bis 5000:

 $\times$  0 bis 5000;

**15** y 0 bis 5000;

z 0 bis 5000.

Die endständigen primären Hydroxylgruppen der auf Basis von Poly20 alkylenoxiden hergestellten Polyether sowie die sekundären OHGruppen von Polyglycerin können dabei sowohl in ungeschützter
Form frei vorliegen als auch mit Alkoholen einer Kettenlänge
C1-C24 bzw. mit Carbonsäuren einer Kettenlänge C1-C24 verethert
bzw. verestert werden oder mit Isocyanaten zu Urethanen umgesetzt
25 werden.

Als Alkylreste für R<sup>4</sup> und R<sup>8</sup> bis R<sup>10</sup> seien verzweigte oder unverzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkylketten, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl, 1,1-Di-30 methylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethyl-

propyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, butyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl,

35 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethyl propyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl 2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, n-Nonyl,
 n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Penta decyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl oder
40 n-Eicosyl genannt.

Als bevorzugte Vertreter der oben genannten Alkylreste seien verzweigte oder unverzweigte  $C_1$ - $C_{12}$ -, besonders bevorzugt  $C_1$ - $C_6$ -Alkylketten genannt.

Das Molekulargewicht der Polyether liegt im Bereich größer 300 (nach Zahlenmittel), bevorzugt im Bereich von 300 bis 100000, besonders bevorzugt im Bereich von 500 bis 50000, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 800 bis 40000.

Vorteilhafterweise verwendet man Homopolymerisate des Ethylenoxids oder Copolymerisate, mit einem Ethylenoxidanteil von 40
bis 99 Gew.-%. Für die bevorzugt einzusetzenden Ethylenoxidpolymerisate beträgt somit der Anteil an einpolymerisiertem Ethylen10 oxid 40 bis 100 mol-%. Als Comonomer für diese Copolymerisate
kommen Propylenoxid, Butylenoxid und/oder Isobutylenoxid in
Betracht. Geeignet sind beispielsweise Copolymerisate aus
Ethylenoxid und Propylenoxid, Copolymerisate aus Ethylenoxid
und Butylenoxid sowie Copolymerisate aus Ethylenoxid, Propylenoxid und mindestens einem Butylenoxid. Der Ethylenoxidanteil
der Copolymerisate beträgt vorzugsweise 40 bis 99 mol-%, der
Propylenoxidanteil 1 bis 60 mol-% und der Anteil an Butylenoxid
in den Copolymerisaten 1 bis 30 mol-%. Neben geradkettigen können
auch verzweigte Homo- oder Copolymerisate verwendet werden.

Verzweigte Polymerisate können hergestellt werden, indem man beispielsweise an Polyalkoholresten, z.B. an Pentaerythrit, Glycerin oder an Zuckeralkoholen wie D-Sorbit und D-Mannit aber auch an Polysaccharide wie Cellulose und Stärke, Ethylenoxid und gegebenenfalls noch Propylenoxid und/oder Butylenoxide anlagert.
Die Alkylenoxid-Einheiten können im Polymerisat statistisch verteilt sein oder in Form von Blöcken vorliegen.

Es ist aber auch möglich, Polyester von Polyalkylenoxiden und aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren, z.B. Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure und Terephthalsäure mit Molmassen von 1500 bis 25000, wie z.B. beschrieben in EP-A-O 743 962, als polyetherhaltige Verbindung zu verwenden. Des weiteren können auch Polycarbonate durch Umsetzung von Polyalkylenoxiden mit Phosgen oder Carbonaten wie z.B. Diphenylcarbonat, sowie Polyurethane durch Umsetzung von Polyalkylenoxiden mit aliphatischen und aromatischen Diisocyanaten verwendet werden.

Besonders bevorzugt werden als Polyether (E) Polymerisate der allgemeinen Formel II mit einem mittleren Molekulargewicht von 300 bis 100.000 (nach dem Zahlenmittel), in der die Variablen

unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

 $R^9$   $C_1-C_{12}-Alkyl;$ 

 $R^{10}$  Wasserstoff,  $C_1-C_{12}-Alkyl$ ,  $R^9-C(=O)-$ ,  $R^9-NH-C(=O)-$ ;

15 n 1 bis 8;

s 0;

u 2 bis 2000;

20

5

10

v 0 bis 2000;

w 0 bis 2000.

- 25 Ganz besonders bevorzugt werden als Polyether Polymerisate der allgemeinen Formel II mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 50000 (nach dem Zahlenmittel), in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:
- 30 R<sup>4</sup> Wasserstoff,  $C_1-C_6-Alkyl$ ,  $R^9-C(=0)-$ ,  $R^9-NH-C(=0)-$ ;

 $R^8$  Wasserstoff,  $C_1-C_6-Alkyl$ ,  $R^9-C(=0)-$ ,  $R^9-NH-C(=0)-$ ;

R<sup>5</sup> bis R<sup>7</sup> -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(R<sup>9</sup>)-, -CH<sub>2</sub>-CHOR<sup>10</sup>-CH<sub>2</sub>-;

R9 C1-C6-Alkyl;

 $R^{10}$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $R^9$ -C(=0)-,  $R^9$ -NH-C(=0)-;

40

n 1;

s 0;

45 u 5 bis 500;

v 0 bis 500;

w 0 bis 500.

5 Des weiteren können als Polyether (E1) auch Homo- und Copolymerisate aus polyalkylenoxidhaltigen ethylenisch ungesättigten Monomeren wie beispielsweise Polyalkylenoxid(meth)acrylate, Polyalkylenoxidvinylether, Polyalkylenoxid(meth)acrylamide, Polyalkylenoxidallyamide oder Polyalkylenoxidvinylamide verwendet werden. Selbstverständlich können auch Copolymerisate solcher Monomere mit anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren eingesetzt werden.

Als polyetherhaltige Verbindungen (E1) können aber auch

15 Umsetzungsprodukte von Polyethyleniminen mit Akylenoxiden eingesetzt werden. Als Alkylenoxide werden in diesem Fall bevorzugt Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Mischungen aus diesen, besonders bevorzugt Ethylenoxid verwendet. Als Polyethylenimine können Polymere mit zahlenmittleren Molekulargewichten von 300

20 bis 20000, bevorzugt 500 bis 10000, ganz besonders bevorzugt 500 bis 5000, eingesetzt werden. Das Gewichtsverhältnis zwischen eingesetztem Alkylenoxid und Polyethylenimin liegt im Bereich von 100:1 bis 0,1:1, bevorzugt im Bereich 50:1 bis 0,5:1, ganz besonders bevorzugt im Bereich 20:1 bis 0,5:1.

Als Polymer (E) können jedoch auch Polymerisate E2), die mindestens 5 Gew.-% an Vinylpyrrolidon-Einheiten enthalten, eingesetzt werden. Bevorzugt enthalten diese Polymerisate einen Vinylpyrrolidon-Anteil von mindestens 10 Gew.-%, ganz besonders 30 bevorzugt von mindestens 30 Gew.-%.

Als Comonomere des Vinylpyrrolidons zur Synthese der Polymer (E2) kommen beispielsweise N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, 3-Methyl-35 1-vinylimidazoliumchlorid, 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethyl-sulfat, Diallylammoniumchlorid, Styrol, Alkylstyrole in Frage.

Weitere geeignete Comonomere zur Herstellung der Polymere (E3) sind beispielsweise sind monoethylenisch ungesättigten c3-C640 Carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, sowie deren Ester, Amide und Nitrile wie z.B. Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäurestearylester, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyisobutylacrylat, Maleinsäuremonomethylester, Maleinsäuremonometh

ester, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäuremonoethylester,

Maleinsäureiethylester, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid sowie dessen Halbester, Alkylenglykol(meth)acrylate, Acrylamid, Methacrylamid, N-Dimethylacrylamid, N-tert.-butylacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril,

5 Vinylether wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Butyl oder Dodecylvinylether, kationische Monomere wie Dialkylaminoalkyl (meth) acrylate und Dialkylaminoalkyl (meth) acrylamide wie Dimethylaminothylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, sowie die Salze der zuletzt genannten Monomeren mit Carbonsäuren 10 oder Mineralsäuren sowie die quarternierten Produkte.

Die Herstellung der Polymere (E) erfolgt nach bekannten Verfahren, zum Beispiel der Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation unter Verwendung von Verbindungen, die

- 15 unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bilden. Die Polymerisationstemperaturen liegen üblicherweise in dem Bereich von 30 bis 200, vorzugsweise 40 bis 110°C. Geeignete Initiatoren sind beispielsweise Azo- und Peroxyverbindungen sowie die üblichen Redoxinitiatorsysteme, wie Kombinationen aus Wasserstoffperoxid
- 20 und reduzierend wirkenden Verbindungen, zum Beispiel Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumformaldehydsulfoxilat und Hydrazin. Diese Systeme können gegebenenfalls zusätzlich noch geringe Mengen eines Schwermetallsalzes enthalten.
- 25 Die Homo- und Copolymeren (Polymere E2) besitzen K-Werte von mindestens 7, vorzugsweise 10 bis 250. Die Polymeren können jedoch K-Werte bis zu 300 haben. Die K-Werte werden bestimmt nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932) in wässriger Lösung bei 25°C, bei Konzentrationen, die 30 je nach K-Wert-Bereich zwischen 0,1 % und 5 % liegen.

Als Polymer (E) können jedoch auch Polymerisate (E3), die mindestens 50 Gew.-% an Vinylalkoholeinheiten besitzen. Bevorzugt enthalten diese Polymerisate mindestens 70 Gew.-%, ganz besonders

- 35 bevorzugt 80 Gew.-% Polyvinylalkoholeinheiten. Solche Polymerisate werden überlicherweise durch Polymerisation eines Vinylesters und anschließender zumindest teilweiser Alkoholyse, Aminolyse oder Hydrolyse hergestellt. Bevorzugt sind Vinylester linearer und verzweigter C1-C12-Carbonsäuren, ganz besonders
- 40 bevorzugt ist Vinylacetat. Die Vinylester können selbstverständlich auch im Gemisch eingesetzt werden.

Als Comonomere des Vinylesters zur Synthese der Polymere (E3) kommen beispielsweise N-Vinylcaprolactam, N-Vinylpyrrolidon,

45 N-Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methyl-imidazol, 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid, 3-Methyl-1-vinyl-

imidazoliummethylsulfat, Diallylammoniumchlorid, Styrol, Alkylstyrole in Frage.

Weitere geeignete Comonomere zur Herstellung der Polymere (E3) 5 sind beispielsweise sind monoethylenisch ungesättigten c3-C6-Carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, sowie deren Ester, Amide und Nitrile wie z.B. Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Methacrylsäurestearylester, 10 Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyisobutylacrylat, Hydroxyisobutylmethacrylat, Maleinsäuremonomethylester, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäuremonoethylester, Maleinsäureiethylester, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmeth-15 acrylat, Maleinsäureanhydrid sowie dessen Halbester, Alkylenglykol(meth)acrylate, Acrylamid, Methacrylamid, N-Dimethylacrylamid, N-tert.-butylacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylether wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Butyl oder Dodecylvinylether, kationische Monomere wie Dialkylaminoalkyl (meth) acrylate 20 und Dialkylaminoalkyl (meth) acrylamide wie Dimethylaminothylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, sowie die Salze der zuletzt genannten Monomeren mit Carbonsäuren oder Mineralsäuren sowie die quarternierten Produkte.

25 Bevorzugt Polymere (E3) sind Polymerisate, die durch Homopolymerisation von Vinylacetat und anschließender zumindest teilweiser Hydrolyse, Alkoholyse oder Aminolyse hergestellt werden.

Die Herstellung der Polymere (E3) erfolgt nach bekannten Ver30 fahren, zum Beispiel der Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- oder
Emulsionspolymerisation unter Verwendung von Verbindungen, die
unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bilden. Die Polymerisationstemperaturen liegen üblicherweise in dem Bereich von
30 bis 200, vorzugsweise 40 bis 110°C. Geeignete Initiatoren sind
35 beispielsweise Azo- und Peroxyverbindungen sowie die üblichen
Redoxinitiatorsysteme, wie Kombinationen aus Wasserstoffperoxid
und reduzierend wirkenden Verbindungen, zum Beispiel Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumformaldehydsulfoxilat und
Hydrazin. Diese Systeme können gegebenenfalls zusätzlich noch
40 geringe Mengen eines Schwermetallsalzes enthalten.

Zur Herstellung der Polymere (E3) werden die Estergruppen der ursprünglichen Monomere und gegebenenfalls weiterer Monomere nach der Polymerisation durch Hydrolyse, Alkoholyse oder Aminolyse zumindest teilweise gespalten. Im nachfolgenden wird dieser Verfahrensschritt allgemein als Verseifung bezeichnet. Die Verseifung erfolgt in an sich bekannter Weise durch Zugabe einer

Base oder Säure, bevorzugt durch Zugabe einer Natrium- oder Kaliumhydroxidlösung in Wasser und/oder Alkohol. Besonders bevorzugt werden methanolische Natrium- oder Kaliumhydroxidlösungen eingesetzt, Die Verseifung wird bei Temperaturen im Bereich von 5 10 bis 80°C, bevorzugt im Bereich von 20 bis 60°C, durchgeführt. Der Verseifungsgrad hängt ab von der Menge der eingesetzten Base bzw. Säure, von der Verseifungstemperatur, der Verseifungszeit und dem Wassergehalt der Lösung.

- 10 Besonders bevorzugte Polymere (E3) sind Polymerisate, die durch Homopolymerisation von Vinylacetat und anschließender zumindest teilweiser Verseifung hergestellt werden. Solche Polyvinylakoholeinheiten enthaltenden Polymere sind unter dem Namen Mowiol® erhältlich. Als Polymer (E) können aber auch natürliche
- 15 Substanzen (E4), die Saccharid-Strukturen enthalten, eingesetzt werden. Solche natürlichen Substanzen sind beispielsweise Saccharide pflanzlicher oder tierischer Herkunft oder Produkte, die durch Metabolisierung durch Mikroorganismen entstanden sind, sowie deren Abbauprodukte. Geeignete Polymere (E4) sind
- 20 beispielsweise Oligosaccharide, Polysaccharide, oxidativ, enzymatisch oder hydrolytisch abgebaute Polysaccharide, oxidativ hydrolytisch abgebaute oder oxidativ enzymatisch abgebaute Polysaccharide, chemisch modifizierte Oligo- oder Polysaccharide und Mischungen davon.

25

Bevorzugte Produkte sind die in US 5,334,287 auf Spalte 4 Zeile. 20 bis Spalte 5 Zeile 45 genannten Verbindungen.

Bevorzugt werden als Monomere E und D wasserlösliche oder wasser-30 dispergierbare Monomere eingesetzt, bevorzugt sind wasserlösliche Monomere.

Unter wasserlöslich wird verstanden, dass die Monomere bei 25°C zu mindestens 2 Gew.-% in Wasser löslich sind.

- 35 Die Polymerisate werden durch radikalische Polymerisation der Monomeren A bis D gegebenenfalls in Gegenwart der Polymeren E hergestellt. Hierbei arbeitet man unter den üblichen Polymerisationsbedingungen, zum Beispiel nach den Methoden der Fällungs-, Suspensions-, Emulsions-, Lösungs- oder Dispersions-
- 40 polymerisation sowie die Polymerisation in Substanz. Als besonders zweckmäßig hat sich die Lösungspolymerisation in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel, in der Regel ein Alkohol oder in einem Wasser/Alkohol-Gemisch herausgestellt. Man arbeitet hierbei üblicherweise bei Temperaturen von 60 bis
- 45 130°C, wobei die Umsetzung bei Normaldruck, Eigendruck oder vermindertem Druck durchgeführt werden kann.

Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation können die hierfür üblichen wasserlöslichen und wasserunlöslichen Peroxound/oder Azo-Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise
Alkali- oder Ammoniumperoxidisulfate, Dibenzoylperoxid, tert.5 Butylperpivalat, tert.-Butyl-per-2-ethylhexanoat, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Azo-bis-isobutyronitril, Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid oder 2,2'-Azo-bis-(2-methylbutyronitril). Geeignet sind auch Initiatormischungen oder RedoxInitiator Systeme, wie z.B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat /

10 Natriumperoxodisulfat, tert.-Butylhydroperoxid /Natriumdisulfit,
tert.-Butylhydroperoxid/ Natriumhydroxymethansulfinat. Die
Initiatoren können in den üblichen Mengen eingesetzt werden,
beispielsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge der zu

15

polymerisierenden Monomeren.

Das Molekulargewicht und der K-Wert der Polymerisate lässt sich in an sich bekannter Weise durch die Wahl der Polymerisationsbedingungen, beispielsweise Polymerisationsdauer, Polymerisationstemperatur oder Initiatorkonzentration, und durch den 20 Gehalt an Vernetzer, und Regler in einem breiten Bereich variieren.

Die K-Werte der Polymerisate liegen in einem Bereich zwischen 10 bis 350, vorzugsweise 20 bis 200 und besonders bevorzugt 25 35 bis 110, ganz besonders zwischen 40 und 80. Die K-Werte werden nach Fikentscher, Cellulosechemie, Bd. 13, S. 58-64 (1932) bei 25°C 1 %ig in wässriger Lösung gemessen.

Man wählt die Menge an Monomeren und Lösungsmittel zweckmäßiger30 weise so, dass man 20 bis 80 gew.-%ige Lösungen der Copolymerisate erhält. Das Polymere E wird dabei vor Monomerzugabe im Reaktionsgefäß in Wasser gelöst, gequollen oder dispergiert vorgelegt, bevorzugt wird eine 3 bis 70 gew.-%ige, insbesondere 3 bis
50 gew.-%ige Mischung verwendet.

35

Die Polymermischung kann gegebenenfalls einer zusätzlichen Nachpolymerisation sowie gegebenenfalls einer Nachbehandlung durch
Wasserdampfdestillation, Behandlung mit Säuren/Laugen oder
Oxidations- oder Reduktionsmitteln unterzogen werden. In einer
40 bevorzugten Ausführungsform wird das Polymerisat einer Wasserdampfdestillation unterzogen.

Zur Stabilisierung wird die Polymerlösung mit Euxyl<sup>®</sup> K 100 (Schülke & Mayr) mit Phenonip<sup>®</sup> (Clariant) oder mit einem alterna-45 tiven Stabilisator versetzt. Pulverförmig Produkte können durch Fällung, Sprühtrocknung aus geeigneten Lösungsmittelsystemen oder Gefriertrocknung erhalten werden.

5 Die mit den beschriebenen Filmbildnern formulierten Gele zeichnen sich durch verbesserte Eigenschaften gegenüber dem Stand der Technik aus.

Die erfindungsgemäßen Polymere können vortellnaft in kosmetischen 10 Zubereitungen verwendet werden, insbesondere haarkosmetischen Zubereitungen.

Der Begriff der kosmetischen Zubereitungen ist breit zu verstehen und meint all solche Zubereitungen, die sich zum Auftragen auf

15 Haut und/oder Haare und/oder Nägel eignen und einen anderen als einen ausschließlich medizinisch-therapeutischen Zweck verfolgen.

Die erfindungsgemäßen Polymere können in hautkosmetischen Zubereitungen eingesetzt werden.

20

Beispielsweise werden die erfindungsgemäßen Polymere in kosmetischen Mitteln zur Reinigung der Haut verwendet. Solche kosmetischen Reinigungsmittel sind ausgewählt aus Stückseifen, wie Toilettenseifen, Kernseifen, Transparentseifen, Luxusseifen,

25 Deoseifen, Cremeseifen, Babyseifen, Hautschutzseifen, Abrasiveseifen und Syndets, flüssigen Seifen, wie pastöse Seifen,
Schmierseifen und Waschpasten, und flüssigen Wasch-, Duschund Badepräparaten, wie Waschlotionen, Duschbädern und -gelen,
Schaumbädern, Ölbädern und Scrub-Präparaten.

30

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Polymere in kosmetischen Mitteln zur Pflege und zum Schutz der Haut, in Nagelpflegemitteln sowie in Zubereitungen für die dekorative Kosmetik angewendet.

35 Besonders bevorzugt ist die Verwendung in Hautpflegemitteln, Intimpflegemitteln, Fußpflegemitteln, Deodorantien, Lichtschutzmitteln, Repellents, Rasiermitteln, Haarentfernungsmitteln, Antiaknemitteln, Make-up, Maskara, Lippenstifte, Lidschatten, Kajalstiften, Eyelinern, Rouges, Pudern und Augenbrauenstiften.

40

Die Hautpflegemittel liegen insbesondere als W/O- oder O/W-Hautcremes, Tag- und Nachtcremes, Augencremes, Gesichtscremes, Antifaltencremes, Feuchthaltecremes, Bleichcremes, Vitamincremes, Hautlotionen, Pflegelotionen und Feuchthaltelotionen vor. In den kosmetischen Zubereitungen können die erfindungsgemäßen Polymere besondere Wirkungen entfalten. Die Polymere können unter anderem zur Feuchthaltung und Konditionierung der Haut und zur Verbesserung des Hautgefühls beitragen. Die Polymere können auch als Verdicker in den Formulierungen wirken. Durch Zusatz der erfindungsgemäßen Polymere kann in bestimmten Formulierungen eine erhebliche Verbesserung der Hautverträglichkeit erreicht werden.

Die erfindungsgemäßen Copolymere sind in den hautkosmetischen

10 Zubereitungen in einem Anteil von etwa 0,001 bis 20 Gew.-%,
vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis
5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthalten.

Je nach Anwendungsgebiet können die erfindungsgemäßen Mittel in 15 einer zur Hautpflege geeigneten Form, wie z.B. als Creme, Schaum, Gel, Stift, Pulver, Mousse, Milch oder Lotion appliziert werden.

Die hautkosmetischen Zubereitungen können neben den erfindungsgemäßen Polymeren und geeigneten Lösungsmitteln noch in der

20 Kosmetik übliche Zusätze, wie Emulgatoren, Konservierungsmittel, Parfümöle, kosmetische Wirkstoffe wie Phytantriol, Vitamin A, E und C, Retinol, Bisabolol, Panthenol, Lichtschutzmittel, Bleichmittel, Färbemittel, Tönungsmittel, Bräunungsmittel (z.B. Dihydroxyaceton), Collagen, Eiweißhydrolysate, Stabilisatoren, PH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe, Salze, Verdicker, Gelbildner, Konsistenzgeber, Silikone, Feuchthaltemittel, Rückfetter und weitere übliche Additive enthalten.

Als geeignete Lösungsmittel sind insbesondere zu nennen Wasser 30 und niedrige Monoalkohole oder Polyole mit 1 bis 6 Kohlenstoff-atomen oder Mischungen davon; bevorzugte Monoalkohole oder Polyole sind Ethanol, i-Propanol, Propylenglycol, Glycerin und Sorbit.

- 35 Als weitere übliche Zusätze können enthalten sein Fettkörper, wie mineralische und synthetische Öle, wie z.B. Paraffine, Siliconöle und aliphatische Kohlenwasserstoffe mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen, tierische und pflanzliche Öle, wie z.B. Sonnenblumenöl, Kokosöl, Avocadoöl, Olivenöl, Lanolin, oder Wachse, Fettsäuren,
- 40 Fettsäureester, wie z.B. Triglyceride von  $C_6-C_{30}$ -Fettsäuren, Wachsester, wie z.B. Jojobaöl, Fettalkohole, Vaseline, hydriertes Lanolin und azetyliertes Lanolin. Selbstverständlich können auch Mischungen derselben verwendet werden.

Übliche Verdickungsmittel in derartigen Formulierungen sind vernetzte Polyacrylsäuren und deren Derivate, Polysaccharide wie Xanthan-Gum, Agar-Agar, Alginate oder Tylosen, Carboxymethylcellulose oder Hydroxycarboxymethylcellulose, Fettalkohole, 5 Monoglyceride und Fettsäuren, Polyvinylakolhol und Polyvinylpyrrolidon.

Man kann die erfindungsgemäßen Polymere auch mit herkömmlichen Polymeren abmischen, falls spezielle Eigenschaften eingestellt 10 werden sollen.

Als herkömmliche Polymere eignen sich beispielsweise anionische, kationische, amphotere und neutrale Polymere.

- 15 Beispiele für anionische Polymere sind Homo- und Copolymerisate von Acrylsäure und Methacrylsäure oder deren Salze, Copolymere von Acrylsäure und Acrylamid und deren Salze; Natriumsalze von Polyhydroxycarbonsäuren, wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyester, Polyurethane und Polyharnstoffe. Besonders geeignete
- 20 Polymere sind Copolymere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luvimer<sup>®</sup> 100P), Copolymere aus Ethylacrylat und Methacrylsäure (z.B. Luvimer<sup>®</sup> MAE), Copolymere aus N-tert.-Butylacrylamid, Ethylacrylat, Acrylsäure (Ultrahold<sup>®</sup> 8, strong), Copolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und gegebenenfalls
- 25 weitere Vinylester (z.B. Luviset<sup>®</sup> Marken), Maleinsäureanhydrid-copolymere, ggf. mit Alkoholen umgesetzt, anionische Polysiloxane, z.B. carboxyfunktionelle, Copolymere aus Vinylpyrrolidon, t-Butylacrylat, Methacrylsäure (z.B Luviskol<sup>®</sup> VBM), Copolymere von Acrylsäure und Methacrylsäure mit hydrophoben
- 30 Monomeren, wie z.B.  $C_4-C_{30}-Alkylester$  der Meth(acrylsäure),  $C_4-C_{30}-Alkylvinylester$ ,  $C_4-C_{30}-Alkylvinylether$  und Hyaluronsäure.

Weitere geeignete Polymere sind kationische Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, z.B. Copolymere aus Vinyl35 pyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat® PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam/N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-7) und Chitosan.

Als weitere Polymere sind auch neutrale Polymere geeignet wie Polyvinylpyrrolidone, Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und Vinyl-45 acetat und/oder Vinylpropionat, Polysiloxane, Polyvinylcapro-

lactam und Copolymere mit N-Vinylpyrrolidon, Polyethylenimine und

deren Salze, Polyvinylamine und deren Salze, Cellulosederivate, Polyasparaginsäuresalze und Derivate.

Zur Einstellung bestimmter Eigenschaften können die Zubereitungen 5 zusätzlich auch konditionierende Substanzen auf Basis von Silikonverbindungen enthalten. Geeignete Silikonverbindungen sind beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyarylalkylsiloxane, Polyarylalkylsiloxane, Polyarylalkylsiloxane, Polyarylalkylsiloxane, Polyethersiloxane oder Silikonharze.

10 Die erfindungsgemäßen Copolymerisate werden in kosmetischen Zubereitungen eingesetzt, deren Herstellung nach den üblichen dem Fachmann geläufigen Regeln erfolgt.

Solche Formulierungen liegen vorteilhafterweise in Form von

15 Emulsionen bevorzugt als Wasser-in-Öl-(W/O)- oder Öl-in-Wasser(O/W)-Emulsionen vor. Es ist aber auch erfindungsgemäß möglich
und gegebenenfalls vorteilhaft andere Formulierungsarten zu
wählen, beispielsweise Hydrodispersionen, Gele, Öle, Oleogele,
multiple Emulsionen, beispielsweise in Form von W/O/W- oder

20 O/W/O-Emulsionen, wasserfreie Salben bzw. Salbengrundlagen usw.

Die Herstellung erfindungsgemäß brauchbarer Emulsionen erfolgt nach bekannten Methoden.

25 Die Emulsionen enthalten neben dem erfindungsgemäßen Copolymer übliche Bestandteile, wie Fettalkohole, Fettsäureester und insbesondere Fettsäuretriglyceride, Fettsäuren, Lanolin und Derivate davon, natürliche oder synthetische Öle oder Wachse und Emulgatoren in Anwesenheit von Wasser.

Die Auswahl der Emulsionstyp-spezifischen Zusätze und die Herstellung geeigneter Emulsionen ist beispielsweise beschrieben in Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 2. Auflage, 1989, Dritter Teil, worauf hierstellung mit ausdrücklich Bezug genommen wird.

So kann eine erfindungsgemäß brauchbare Hautcreme z.B. als W/O-Emulsion vorliegen. Eine derartige Emulsion enthält eine wässrige Phase, die mittels eines geeigneten Emulgatorsystems in einer Öl-40 oder Fettphase emulgiert ist.

Die Konzentration des Emulgatorsystems beträgt in diesem Emulsions-Typ etwa 4 und 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion; die Fettphase macht etwa 20 und 60 Gew.-% aus und 45 die wässrige Phasen etwa 20 und 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion. Bei den Emulgatoren handelt es sich um diejenigen, welche in diesem Emulsionstyp üblicher-

weise verwendet werden. Sie werden z.B. ausgewählt unter:

C12-C18-Sorbitan-Fettsäureestern; Estern von Hydroxystearinsäure
und C12-C30-Fettalkoholen; Mono- und Diestern von C12-C18-Fettsäuren und Glyzerin oder Polyglyzerin; Kondensaten von Ethylen5 oxid und Propylenglycolen; oxypropylenierten/oxyethylenierten
C12-C20-Fettalkoholen; polycyclischen Alkoholen, wie Sterolen;
aliphatischen Alkoholen mit einem hohen Molekulargewicht, wie
Lanolin; Mischungen von oxypropylenierten/polyglycerinierten
Alkoholen und Magnesiumisostearat; Succinestern von polyoxy10 ethylenierten oder polyoxypropylenierten Fettalkoholen; und
Mischungen von Magnesium-, Calcium-, Lithium-, Zink- oder
Aluminiumlanolat und hydriertem Lanolin oder Lanolin-alkohol.

Zu geeigneten Fettkomponenten, welche in der Fettphase der

15 Emulsionen enthalten sein können, zählen Kohlenwasserstofföle,
wie Paraffinöl, Purcellinöl, Perhydrosqualen und Lösungen mikrokristalliner Wachse in diesen Ölen; tierische oder pflanzliche
Öle, wie Süßmandelöl, Avocadoöl, Calophylumöl, Lanolin und
Derivate davon, Ricinusöl, Sesamöl, Olivenöl, Jojobaöl, Karité
20 Öl, Hoplostethus-Öl; mineralische Öle, deren Destillationsbeginn
unter Atmosphärendruck bei ca. 250°C und deren Destillationsendpunkt bei 410°C liegt, wie z.B. Vaselinöl; Ester gesättigter oder
ungesättigter Fettsäuren, wie Alkylmyristate, z.B. i-Propyl-,
Butyl- oder Cetylmyristat, Hexadecylstearat, Ethyl- oder

25 i-Propylpalmitat, Octan- oder Decansäuretriglyceride und Cetylricinoleat.

Die Fettphase kann auch in anderen Ölen lösliche Siliconöle, wie Dimethylpolysiloxan, Methylphenylpolysiloxan und das Silikon-30 glycol-Copolymer, Fettsäuren und Fettalkohole enthalten.

Um die Retention von Ölen zu begünstigen, kann man auch Wachse verwenden, wie z.B. Carnauba-Wachs, Candellilawachs, Bienen-wachs, mikrokristallines Wachs, Ozokeritwachs und Ca-, Mg- und 35 Al-Oleate, -Myristate, -Linoleate und -Stearate.

Im allgemeinen werden diese Wasser-in-Öl-Emulsionen so hergestellt, dass die Fettphase und der Emulgator in den Ansatzbehälter gegeben werden. Man erwärmt diesen bei einer Temperatur von 70 bis 75°C, gibt dann die in Öl löslichen Ingredienzen zu und fügt unter Rühren Wasser hinzu, welches vorher auf die gleiche Temperatur erwärmt wurde und worin man die wasserlöslichen Ingredienzen vorher gelöst hat; man rührt, bis man eine Emulsion der gewünschten Feinheit hat, lässt sie dann auf Raumtemperatur abkühlen, wobei gegebenenfalls weniger gerührt wird.

Weiterhin kann eine erfindungsgemäße Pflegeemulsion als 0/W-Emulsion vorliegen. Eine derartige Emulsion enthält üblicherweise eine Ölphase, Emulgatoren, die die Ölphase in der Wasserphase stabilisieren, und eine wässrige Phase, die üblicherweise 5 verdickt vorliegt.

Die wässrige Phase der O/W-Emulsion der erfindungsgemäßen Zubereitungen enthält gegebenenfalls

- 10 Alkohole, Diole oder Polyole sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglycol, Glycerin, Ethylenglycolmonoethylether;
- übliche Verdickungsmittel bzw. Gelbildner, wie z.B. vernetzte Polyacrylsäuren und deren Derivate, Polysaccharide
  wie Xanthan Gum oder Alginate, Carboxymethylcellulose oder
  Hydroxycarboxymethylcellulose, Fettalkohole, Polyvinylalkohol
  und Polyvinylpyrrolidon.
- 20 Die Ölphase enthält in der Kosmetik übliche Ölkomponenten, wie beispielsweise:
- Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>-Alkancarbonsäuren und gesättigten ten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>-Alkoholen, aus aromatischen Carbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>-Alkoholen, beispielhaft Isopropylmyristat, Isopropylstearat, Hexyldecylstearat, Oleyloleat; außerdem synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, wie Jojobaöl;
  - verzweigte und/oder unverzweigte Kohlenwasserstoffe und
     -wachse;

35

- Silikonöle wie Cyclomethicon, Dimethylpolysiloxan, Diethylpolysiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan sowie Mischungen daraus;
- 40 Dialkylether;
  - Mineralöle und Mineralwachse;
- Triglyceride gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter 45 und/oder unverzweigter C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Alkancarbonsäuren; sie können ausgewählt werden aus synthetischen, halbsynthetischen oder

natürlichen Ölen, wie Olivenöl, Palmöl, Mandelöl oder Mischungen.

Als Emulgatoren kommen vorzugsweise O/W-Emulgatoren, wie Poly-5 glycerinester, Sorbitanester oder teilveresterte Glyceride, in Betracht.

Die Herstellung kann durch Aufschmelzen der Ölphase bei ca. 80°C erfolgen; die wasserlöslichen Bestandteile werden in heißem 10 Wasser gelöst, langsam und unter Rühren zur Ölphase zugegeben; homogenisiert und kaltgerührt.

Die erfindungsgemäßen Polymere eignen sich auch zur Verwendung in Wasch- und Duschgel-Formulierungen sowie Badepräparaten.

Solche Formulierungen enthalten neben den erfindungsgemäßen Polymeren üblicherweise anionische Tenside als Basistenside und amphotere und nichtionische Tenside als Cotenside, sowie Lipide, Parfümöle, Farbstoffe, organische Säuren, Konservierungsstoffe und Antioxidantien sowie Verdicker/Gelbildner, Hautkonditioniermittel und Feuchthaltemittel.

In den Wasch, Dusch- und Badepräparaten können alle in Körperreinigungsmitteln üblicherweise eingesetzte anionische, neutrale, 25 amphotere oder kationische Tenside verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten 2 bis 50 Gew.-% Tenside, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 30 Gew-%.

30 Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfonate, Alkylsulfonate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate, Acylisethionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefinsulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxideinheiten im Molekül aufweisen.

Geeignet sind zum Beispiel Natriumlaurylsulfat, Ammoniumlaurylsulfat, Natriumlaurylethersulfat, Ammoniumlaurylethersulfat, Natriumlaurylsarkosinat, Natriumoleylsuccinat, Ammoniumlaurylsulfosuccinat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Triethanolamindodecylbenzolsulfonat.

Geeignete amphotere Tenside sind zum Beispiel Alkylbetaine, Alkylamidopropylbetaine, Alkylsulfobetaine, Alkylglycinate, Alkylcarboxyglycinate, Alkylamphoacetate- oder -propionate, Alkylamphodiacetate, oder -dipropionate.

Beispielsweise können Cocodimethylsulfopropylbetain, Laurylbetain, Cocamidopropylbetain oder Natriumcocamphopropionat eingesetzt werden.

- 10 Als nichtionische Tenside sind beispielsweise geeignet die Umsetzungsprodukte von aliphatischen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 6 bis 20 C-Atomen in der Alkylkette, die linear oder verzweigt sein kann, mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Die Menge Alkylenoxid beträgt ca. 6 bis 60 Mole auf ein Mol Alkohol.
- 15 Ferner sind Alkylaminoxide, Mono- oder Dialkylalkanolamide, Fettsäure-ester von Polyethylenglykolen, ethoxylierte Fettsäureamide, Alkylpolyglykoside oder Sorbitanetherester geeignet.

Außerdem können die Wasch, Dusch- und Badepräparate übliche 20 kationische Tenside enthalten, wie z.B. quaternäre Ammoniumverbindungen, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid.

Zusätzlich können auch weitere übliche kationische Polymere eingesetzt werden, so z.B. Copolymere aus Acrylamid und Dimethyl25 diallylammoniumchlorid (Polyquaternium-7), kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4, -10), Guar-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid (INCI: Hydroxypropyl Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und quaternisiertem N-Vinylimidazol (Polyquaternium-16, -44, -46), Copolymere aus
30 N-Vinypyrrolidon/Dimethylaminoethyl-methacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Polyquaternium-11) und andere.

Weiterhin können die Wasch- und Duschgel-Formulierungen und Badepräparate Verdicker, wie z.B. Kochsalz, PEG-55, Propylene 35 Glycol Oleate, PEG-120 Methyl Glucose Dioleate und andere, sowie Konservierungsmittel, weitere Wirk- und Hilfsstoffe und Wasser enthalten.

Haarkosmetische Zubereitungen umfassen insbesondere Stylingmittel und/oder Konditioniermittel in haarkosmetischen Zubereitungen wie Haarkuren, Haarschäume (engl. Mousses), (Haar)gelen oder Haarsprays, Haarlotionen, Haarspülungen, Haarshampoos, Haaremulsionen, Spitzenfluids, Egalisierungsmittel für Dauerwellen, Haarfärbe- und -bleichmittel, "Hot-Oil-Treatment"-

45 Präparate, Conditioner, Festigerlotionen oder Haarsprays. Je nach Anwendungsgebiet können die haarkosmetischen Zubereitungen

als (Aerosol-)Spray, (Aerosol-)Schaum, Gel, Gelspray, Creme, Lotion oder Wachs appliziert werden.

Die erfindungsgemäßen haarkosmetischen Formulierungen enthalten 5 in einer bevorzugten Ausführungsform

- a) 0,05 bis 20 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymers
- b) 20 bis 99,95 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol

c) 0 bis 79,5 Gew.-% weitere Bestandteile

Unter Alkohol sind alle in der Kosmetik üblichen Alkohole zu verstehen, z.B. Ethanol, Isopropanol, n-Propanol.

Unter weiteren Bestandteilen sind die in der Kosmetik üblichen Zusätze zu verstehen, beispielsweise Treibmittel, Entschäumer, grenzflächenaktive Verbindungen, d.h. Tenside, Emulgatoren, Schaumbildner und Solubilisatoren. Die eingesetzten grenzflächenaktiven Verbindungen können anionisch, kationisch, amphoter oder

- neutral sein. Weitere übliche Bestandteile können ferner sein z.B. Konservierungsmittel, Parfümöle, Trübungsmittel, Wirkstoffe, UV-Filter, Pflegestoffe wie Panthenol, Collagen, Vitamine, Eiweißhydrolysate, Alpha- und Beta-Hydroxycarbonsäuren, Eiweiß-
- 25 hydrolysate, Stabilisatoren, pH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe, Viskositätsregulierer, Gelbildner, Farbstoffe, Salze, Feuchthaltemittel, Rückfetter, Komplexbildner und weitere übliche Additive.
- 30 Als Gelbildner können alle in der Kosmetik üblichen Gelbildner eingesetzt werden. Hierzu zählen leicht vernetzte Polyacrylsäure, beispielsweise Carbomer (INCI) oder Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer (INCI), Acrylates/Beheneth-25 Methacrylate Copolymer (INCI), PVM/MA Decadiene Crosspolymer, Cellulose-
- 35 derivate, z.B. Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose, kationisch modifizierte Cellulosen, Polysaccharide, z.B. Xanthum Gummi, Hydroxypropyl Starch Phosphate, Potato Starch Modified, Caprylic/Capric Triglyceride, Sodium acrylates Copolymer, Polyquaternium-32 (and) Paraffinum Liquidum (INCI), Sodium Acrylates
- 40 Copolymer (and) Paraffinum Liquidum (and) PPG-1 Trideceth-6, Acrylamidopropyl Trimonium Chloride/Acrylamide Copolymer, Steareth-10 Allyl Ether Acrylates Copolymer, Polyquaternium-37 (and) Paraffinum Liquidum (and) PPG-1 Trideceth-6, Polyacrylamide and C13-14 Isoparaffin and Laureth-7, C13-14 Isoparaffin and Mineral
- 45 Oil and Sodium Polyacrylate and Polyacrylamide and Polysorbate 85, C13-14 Isoparaffin and Isostearyl Isostearate and Sodium Polyacrylate and Polyacrylamide and Polysorbate 60, Acrylates/

Aminoacrylates/C10-30 Alkyl PEG-20 Itaconate Copolymer,
Acrylates/Steareth-20 Itaconate Copolymer, Acrylates/Ceteth-20
Itaconate Copolymer, Polyquaternium 37 (and) Propylene Glycole
Dicaprate Dicaprylate (and) PPG-1 Trideceth-6, Polyquaternium-7,
5 Polyquaternium-44.

Weiterhin zählen hierzu alle in der Kosmetik bekannten Stylingund Conditionerpolymere, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten eingesetzt werden können, falls ganz 10 spezielle Eigenschaften eingestellt werden sollen.

Als herkömmliche Haarkosmetik-Polymere eignen sich beispielsweise anionische Polymere. Solche anionischen Polymere sind Homound Copolymerisate von Acrylsäure und Methacrylsäure oder deren

15 Salze, Copolymere von Acrylsäure und Acrylamid und deren Salze;
Natriumsalze von Polyhydroxycarbonsäuren, wasserlösliche oder
wasserdispergierbare Polyester, Polyurethane (Luviset® P.U.R.)
und Polyharnstoffe. Besonders geeignete Polymere sind Copolymere
aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luvimer®

20 100P), Copolymere aus N-tert.-Butylacrylamid, Ethylacrylat,
Acrylsäure (Ultrahold® 8, Strong), Copolymere aus Vinylacetat,
Crotonsäure und gegebenenfalls weiteren Vinylestern (z.B. Luviset® Marken), Maleinsäureanhydridcopolymere, ggf. mit Alkoholen
umgesetzt, anionische Polysiloxane, z.B. carboxyfunktionelle,

25 Copolymere aus Vinylpyrrolidon, t-Butylacrylat, Methacrylsäure
(z.B Luviskol® VBM).

Weiterhin umfasst die Gruppe der zur Kombination mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten geeigneten Polymere beispielhaft Balancer CR (National Starch; Acrylatcopolymer), Balancer 0/55 (National Starch; Acrylatcopolymer), Balancer 47 (National Starch; Octylacrylamid/Acrylat/Butylaminoethylmethacrylate-Copolymer), Aquaflex® FX 64 (ISP; Isobutylen/Ethylmaleimid/Hydroxyethylmaleimid-Copolymer), Aquaflex® SF-40 (ISP / National Starch; 35 VP/Vinyl Caprolactam/DMAPA Acrylatcopolymer), Allianz® LT-120 (ISP / Rohm & Haas; Acrylat/C1-2 Succinat/Hydroxyacrylat-Copolymer), Aquarez® HS (Eastman; Polyester-1), Diaformer® Z-400 (Clariant; Methacryloylethylbetain/Methacrylat-Copolymer), Diaformer® Z-711 (Clariant; Methacryloylethyl N-oxid/Methacrylat-Copolymer), Diaformer® Z-712 (Clariant; Methacryloylethyl N-oxide/Methacrylat-Copolymer), Omnirez® 2000 (ISP; Monoethylester von Poly(Methylvinylether/Maleinsäure in Ethanol), Amphomer® HC (National Starch; Acrylat/ Octylacrylamid-Copolymer), Amphomer® 28-4910 (National Starch; Octyl-acrylamid/ Acrylat/Butylaminoethylmethacrylat-Copolymer), Advantage® HC 37 (ISP; Terpolymer aus Vinylcaprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat), Acudyner 258 (Rohm & Haas; Acrylat/

35

40

Hydroxyesteracrylat-Copolymer), Luviset<sup>®</sup> PUR (BASF, Poly-urethane-1), Luviflex<sup>®</sup> Silk (BASF), Eastman<sup>®</sup> AQ48 (Eastman).

Ganz besonders bevorzugt werden als anionische Polymere Acrylate 5 mit einer Säurezahl größer gleich 120 und Copolymere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure.

Weitere geeignete Haarkosmetik-Polymere sind kationische Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, z.B. Copolymere

10 aus Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat® PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-7).

Ferner können kationische Guarderivate wie Guarhydroxypropyltrimoniumchlorid (INCI) verwendet werden.

Als weitere Haarkosmetik-Polymere sind auch neutrale Polymere geeignet wie Polyvinylpyrrolidone, Copolymere aus N-Vinyl-pyrrolidon und Vinylacetat und/oder Vinylpropionat, Polysiloxane, Polyvinylcaprolactam und Copolymere mit N-Vinylpyrrolidon, Polyethylenimine und deren Salze, Polyvinylamine und deren Salze, Cellulosederivate, Polyasparaginsäuresalze und Derivate.

Zur Einstellung bestimmter Eigenschaften können die Zubereitungen zusätzlich auch konditionierende Substanzen auf Basis von 30 Silikonverbindungen enthalten. Geeignete Silikonverbindungen sind beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyarylalkylsiloxane, Polyethersiloxane, Silikonharze oder Dimethicon Copolyole (CTFA) und aminofunktionelle Silikonverbindungen wie Amodimethicone (CTFA).

Die erfindungsgemäßen Polymerisate eignen sich insbesondere als Festigungsmittel in Haarstyling-Zubereitungen, insbesondere Haarsprays (Aerosolsprays und Pumpsprays ohne Treibgas) und Haarschäume (Aerosolschäume und Pumpschäume ohne Treibgas).

### Beispiele

Die Herstellung der Polymerisate erfolgte nach den üblichen Methoden der radikalischen Polymerisation in Wasser. Stellver-45 tretend für alle übrigen Herstellvorschriften sei nachfolgend die Synthese der Polymerisate I, II, III, IV beschrieben. 10 m

30

I: Copolymer aus Monomer A, B, C polymerisiert in Gegenwart von Polymer E

Herstellung eines Polymerisates aus 56,5 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon, 40 Gew.-% Vinylcaprolactam und 3,5 Gew.-%
Vinylimidazol in Gegenwart von 5 Gew.-% (bezogen auf die
Gesamtmonomermenge) Mowiol® 4-88.
Eine Lösung von 10 g Mowiol® 4-88 in 50 g Wasser wird vorgelegt und auf 75°C erwärmt. Eine Lösung von 113 g Vinylpyrrolidon, 7 g Vinylimidazol und 80 g Vinylcaprolactam
in 300 g Wasser wird innerhalb von 3 Stunden sowie gleichzeitig mit dem Monomerzulauf beginnend eine Lösung von 1 g
Wako V 50 in 100 g Wasser innerhalb von 4 Stunden zugegeben. Anschließend wird 2 h bei einer Innentemperatur von
75°C nachpolymerisiert.

## II: Copolymer aus Monomer A, B, C, D

Herstellung eines Polymerisates aus 55,0 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon, 40 Gew.-% Vinylcaprolactam, 2,5 Gew.-% Vinylimidazol und 2,5 Gew.-% Bisomer® S10W (Fa. Laport).
200 g Wasser wird vorgelegt und auf 75°C erwärmt. Eine
Lösung von 110 g Vinylpyrrolidon, 5 g Vinylimidazol,
5 g Bisomer S10W und 80 g Vinylcaprolactam in 195 g Wasser
wird innerhalb von 2 Stunden sowie gleichzeitig mit dem
Monomerzulauf beginnend eine Lösung von 1 g Wako V 50
in 20 g Wasser innerhalb von 2,5 Stunden zugegeben.
Anschließend wird 1 h bei einer Innentemperatur von 75°C
nachpolymerisiert.

III: Copolymer aus Monomer A,B,C,D polymerisiert in Gegenwart von Polymer E

Herstellung eines Polymerisates aus 55 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon, 35 Gew.-% Vinylcaprolactam, 2 Gew.-% Vinylimidazol und 8 % Vinylformamid, in Gegenwart von 5 Gew.-%
Pluriol® E 4000 (bezogen auf die Gesamtmonomermenge).

10 g Pluriol® E 4000 wird in 200 g Wasser vorgelegt und
auf 75°C erwärmt. Eine Lösung von 110 g Vinylpyrrolidon,
4 g Vinylimidazol, 16 g Vinylformamid und 70 g Vinylcaprolactam in 195 g Wasser wird innerhalb von 2 Stunden
sowie gleichzeitig mit dem Monomerzulauf beginnend eine
Lösung von 1 g Wako V 50 in 20 g Wasser innerhalb von
2,5 Stunden zugegeben. Anschließend wird 1 h bei einer
Innentemperatur von 75°C nachpolymerisiert.

IV: Copolymer aus Monomer A, B, C

Herstellung eines Polymerisates aus 51,5 Gew.-% N-Vinyl-pyrrolidon, 45 Gew.-% Vinylcaprolactam und 3,5 Gew.-%

Vinylimidazol.

50 g Wasser wird vorgelegt und auf 75°C erwärmt. Eine Lösung von 103 g Vinylpyrrolidon, 7 g Vinylimidazol und 90 g Vinylcaprolactam in 300 g Wasser wird innerhalb von 3 Stunden sowie gleichzeitig mit dem Monomerzulauf beginnend eine Lösung von 1 g Wako V 50 in 100 g Wasser innerhalb von 4 Stunden zugegeben. Anschließend wird 2 h bei einer Innentemperatur von 75°C nachpolymerisiert.

Die Gelformulierungen wurden nach den folgenden Kriterien 15 beurteilt:

#### Aussehen:

Die Klarheit der Gele wurde im Vergleich zu bekannten Standards beurteilt

- 20 1 Klar vergleichbar zu Luviskol K 30
  - 2 fast klar vergleichbar zu Luviskol K 90
  - 3 leicht trüb schlechter als Luviskol K 90
  - 4 trüb
  - 5 milchig

25

5

10

#### Klebrigkeit:

Die Klebrigkeit wurde nach Kempf bei 75 und 90 % relativer Luftfeuchte bei Umgebungstemperatur direkt an getrockneten Filmen der Gelformulierung bestimmt.

- 30 1 nicht klebrig
  - 2 leicht klebrig
  - 3 mäßig klebrig
  - 4 stark klebrig

#### 35 Biegesteifigkeit:

Die Biegesteifigkeit wurde an mit Gel behandelten Haarsträhnen bestimmt. Wie

- 1 > 180 cN
- 2 > 150 cN
- 40 3 > 120 cN
  - 4 > 90 cN
  - 5 > 60 cN

## Curl Retention aus Lösung:

Die Curl Retention wurde an mit einer 3 % wässrigen Polymerlösung (Wasser) behandelten Haarsträhnen bestimmt.

- 1 > 50 %
- 2 > 40 %
- 3 > 30 %
- 4 > 20 %

## Curl Retention aus dem Gel

- Die Curl Retention wurde an mit Gel behandelten Haarsträhnen bestimmt.
  - 1 > 80 %
  - 2 > 70 %
  - 3 > 60 %
- **15** 4 > 50 %

### Vergleichsbeispiele:

20	Zusammensetzung	Aus- sehen	Klebrig- keit (Kempf) 25°C,75% r.F.	Klebrig- keit (Kempf) 25°C,90% r.F.	Bt [cN]	CR[%] Lsg. 3 % Ws 25°С 90%г.F.	CR[%] Gel 25°C 90%r.F.
	Luvitec VPC	3	<b>-</b> ·	_	. –	_	
25	Luviskol Plus	4	_				
	Luviskol K30	1 .	2	3	. 5	4	4
	Luviskol K90	2	3	3	2	4	3
	Luviskol VA 64	2	1	5	. 5	4	4

Luvitec VPC:

Copolymer aus VP/Vcap 1:1

Luviskol Plus:

Homopolymer aus Vcap

30 Luviskol K 30:

Homopolymer aus VP

Luvsikol K 90:

Homopolymer aus VP

Luviskol VA 64:

Copolymer aus VP/Vac 3:2

35

40



Beispiele 1 VP-Vcap-VI Copolymersysteme

		Zusammen			Klebrig-	Klebrig-		CR[%]	
5	Zusammen- setzung				keit	keit		Lsg. 3 %	CR[%]
		Verhältnis	Aussehen	(Kempf)	(Kempf)	Bt[cN]	Ws	25°C	
				25°C,75%	25°C,90%		25°C	90%r.F.	
				<u> </u>	r.F.	r.F.		90%r.F	
	a)	VP/VI/Vcap	60/10/30	4–5					
10	b)	VP/VI/Vcap	37/3/60	4-5					
	(c)	VP/VCap	60/40	1	1	1–2	4	3	1
	d)	VP/VI/Vcap	65/5/30	4	0	2	1	2	1
	e)	VP/VI/Vcap	50/5/45	4	0	1–2	1	2	1
	f)	VP/VI/VCap	56,5/3,5/40	2	. 1	3	1	3	1
	g)	VP/VI/VCap	57/3/40	1	1	2	1	3	1_
	h)	VP/VI/VCap	57,5/2,5/40	1	1	. 2	1	3	1
15	i)	VP/VI/Vcap	62,5/2,5/35	1	1	1–2	1	4	2
	j)	VP/VI/VCap	58,5/1,5/40	1	1	1–2	2	3	1
	k)	VP/VI/VCap	52,5/2,5/45	1	1	1–2	1	3	1
	1)	VP/VI/VCap	53/2/45	1	1	1–2	i	3	1
	m)	VP/VI/VCap	51,5/3,5/45	2–3	1	2	1	3	1

# 20 Beispiele 2:

VP-Vcap-VI Copolymersysteme, enthaltend ein weiteres Monomer D (Bsp. 2d) oder polymerisiert in Gegenwart eines Polymeren E (Bsp. 2a) + 2b) oder enthaltend weiteres Monomer D und polymerisiert in Gegenwart eines Polymeren E (Bsp 2c)

25

30		Zusammen- setzung	Verhältnis	Aus- sehen	Klebrig- keit (Kempf) 25°C,75 %r.F.	Klebrig- keit (Kempf) 25°C,90 %r.F.	Bt[cN]	CR[%] Lsg. 3 % Ws 25°C 90%r.F	CR[%] 25°C 90%r.F.
	a)	VP/VI/Vcap + Mowiol 4–88	56,5/3,5/40 5 Gew%	1–2	1	1–2	i	3	
	b)	VP/VI/Vcap + Tylose H 4000 G	60/2,5/37,5 5 Gew%	1	1	2	. 1	3	
35	c)	VP/VI/Vcap/VFA + Pluriol E 4000	55/2/35/8 5 Gew%	1–2	1–2	3	2	3	
	d)	VP/VI/VCap/Bi- somer S10W	55/2,5/40/2,5	1	2	· 4	1	-3	

40

37

Anwendung

Herstellvorschriften: Carbopolgel (200 g)

5

3 % Polymer in 0,5 % Carbopol (940 oder Ultrez 21)

Ansatz a): 98,68 g Carbopol Stammlösung (1 %ig mit Euxyl K 100 konserviert)

1,32 g Triethanolamin in 250 ml Becherglas

Das TEA wird mit einem Rührer (ca. 90 U/min.) bis zur Klarheit in die Stammlösung eingearbeitet (ca. 15 Min.)

15 Ansatz b) 6,00 g Polymer (Feststoff) ad 100 g Wasser dest. in 250 ml Erlenmeier

Ist Ansatz b) vollständig gelöst, wird dieser langsam mittels Tropftrichter (ca. 1 Tropfen/sec) in Ansatz a) mit gleicher Rühr-20 geschwindigkeit eingearbeitet. Ist nach dem Zutropfen der Lösung das fertige Gel entstanden, wird dieses noch ca. 30 Minuten nachgerührt.

Shampoo

25 Herstellung:

Alle Komponenten in Wasser lösen, pH-Wert einstellen und anschließend Verdickungsmittel zugeben.

Aerosolspray

30 Herstellung:

Alle Komponenten einwiegen. Den pH-Wert einstellen, und klare Lösung in Druckgefäß mit Treibgas abfüllen.

Wachs

35 Herstellung:

Die Komponenten der Phase einwiegen, aufschmelzen und gleichmäßig verrühren.

Aerosolschaum

40 Herstellung:

Parfumölphase mischen. Die Komponenten der wässrig-ethanolischen Phase nacheinander zugeben und mischen. Falls angegeben: Verdicker zugeben und rühren bis gleichmäßig verteilt. Den pH-Wert einstellen. Mit Treibgas in ein Druckgefäß abfüllen.

Pumpspray

Herstellung:

Wässrige Phase anrühren. Die Komponenten der ethanolischen Phase nacheinander zugeben und gleichmäßig verteilen. Dann alles in 5 Pumpsprühflasche abfüllen.

#### Pumpschaum

Herstellung:

Aus den Komponenten eine gleichmäßige Mischung herstellen und in 10 eine Pumpschaumflasche abfüllen.

Emulsionen Typ O/W (Haarspülungen, ect.) Herstellung:

Ölige Phase mit Emulgatoren mischen (eventuell bei erhöhter 15 Temperatur) und wässrige Phase (mit evtl. Verdicker, eventuell bei erhöhter Temperatur) beim Rühren zugeben und homogenisieren.

#### Rezepturen:

20 Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 1l) und Luviskol K30

	8	Rohstoff	Lieferant	INCI
	0,50	Carbopol 940	(6)	Carbomer
25	87,60	Wasser dem.		Aqua dem.
	0,70	Triethanolamin Care	(1)	Triethanolamine
	6,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
	5,00	Luviskol K30 Lösung	(1)	PVP
	q.s.	Parfümöl		
30	q.s.	Cremophor RH 40	(1)	PEG-40 Hydrogenated
	0,10	Euxyl K100		Castor Oil Benzyl Alcohol, Methyl- chloroisothiazolinone,
35	0,10	Vitamin-E-Acetat		Methylisothiazolinone Tocopheryl Acetate

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- (6) B.F. Goodrich Company Chemical Division
- 40 (42) Schülke & Mayr GmbH



# Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11) und Luviskol VA64

	•			** **
	8	Rohstoff	Lieferant	INCI
5	0,50	Carbopol 980	(6)	Carbomer
	87,60	Wasser dem.		Aqua dem.
	0,90	Neutrol TE	(1)	Tetrahydroxypropyl
				Ethylenediamine
	7,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	•
10	4,00	Luviskol VA64 W	(1)	VP/VA Copolymer
	q.s.	Parfümöl		
	q.s.	Cremophor CO 40	(1)	PEG-40 Hydrogenated Castor Oil
15	0,10	Euxyl K100	(42)	Benzyl Alcohol, Methyl- chloroisothiazolinone,
<b>-</b>	0,10	1,2 Propylenglykol Care	≘ (1)	Methylisothiazolinone Propylene Glycol

#### Lieferanten

- 20 (1) BASF Aktiengesellschaft
  - (6) B.F. Goodrich Company Chemical Division
  - (42) Schülke & Mayr GmbH

Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11) und Luviskol K90

	8	Rohstoff	Lieferant	INCI
	_	Carbopol ETD 2001 Wasser dem.	(6)	Carbomer Aqua dem.
30	0,70	Triethanolamin Care	(1)	Triethanolamin
	6,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
	5,00	Luviskol K90	(1)	PVP
	q.s.	Parfümöl	•	
	q.s.	Cremophor CO 40	(1)	PEG-40 Hydrogenated
35				Castor Oil
	0,10	Nipagin M	(34)	Methylparaben
	0,10	Isopropylmyristat	(27)	Isopropyl Myristate

- **40** (1) BASF Aktiengesellschaft
  - (6) B.F. Goodrich Company Chemical Division
  - (34) Nipa Laboratories Ltd.
  - (27) Cognis Deutschland GmbH

40

Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1 g) bis 11) und Luviquat Hold

	8	Rohstoff	Lieferant	INCI
	10,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
5	2,50	Luviquat Hold.	(1)	Polyquaternium-46
	15,00	Ethanol 96 %		Alcohol
	70,30	Wasser dem.		Aqua dem
	5,00	Luviskol K90	(1)	PVP
	0,10	Parfümöl		*
10	0,10	Glycerin	(20)	Glycerin
	2,00	Natrosol 250 HR	(4)	Hydroxyethylcellulose

#### Lieferanten

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- 15 (6) B.F. Goodrich Company Chemical Division
  - (20) Merck KGaA
  - (4) Aqualon GmbH

Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11) und Amaze 20

	8	Rohstoff	Lieferant	INCI
		Polymer 1g) bis 11)	(1)	·
	2,00	Amaze	(72)	Corn Starch Modified
25	0,50	Hydagen HCMF	(27)	Chitosan
	q.s.	Parfümöl.		
	q.s.	Cremophor CO 40	(1)	PEG-40 Hydrogenated
				Castor Oil
		Abil 8843	(44)	PEG-14 Dimethicone
30	0,10	Euxyl K100	(42)	Benzyl Alcohol, Methyl-
			٠	chloroisothiazolinone,
				Methylisothiazolinone
	91,40	Wasser dem.		Aqua dem.

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- (6) B.F. Goodrich Company Chemical Division
- (27) Cognis Deutschland GmbH
- (42) Schülke & Mayr GmbH
- 40 (44) Th. Goldschmidt AG
  - (72) National Starch & Chemical Limited

41

Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11) und Styleze CC-10

	паату	er mrc rolymer gemas b	sp. 19, bis .	ij did Styleze Confo
	8	Rohstoff	Lieferant	INCI
	•	Ronscorr	Dictalia	
5	8,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
		Styleze CC-10	(65)	VP/DMAPA Acrylates
	.,		,,,,	Copolymer
	0,05	AMP	(56)	Aminomethyl Propanol
•		Wasser dem.		Aqua dem
10		Parfümöl		
	q.s.	Cremophor RH 40	(1)	PEG-40 Hydrogenated
				Castor Oil
	0,10	Dow Corning 190	(16)	Dimethicone Copolyol
	0,10	Euxyl K100	(42)	
15	2,00	Klucel	(4)	Hydroxypropylcellulose
		· .	•	
		canten .	• .	
		BASF Aktiengesellscha	ft	
		Aqualon GmbH		
20		Dow Corning Corporati	on	·
		Schülke & Mayr GmbH		
		Angus Chemical Compan	•	
		ISP Global Technologi		
	Haarge	el mit Polymer gemäß Bs	sp. lg) bis l	1) und Styleze 2000
25	•	<b>7.</b>	- • • •	
	8	Rohstoff	Lieferant	INCI
	6 00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
		Styleze 2000	(65)	VP/Acrylates/Lauryl
30	1,00	Scyleze 2000	(03)	Methacrylate Copolymer
-	0,26	AMP	(56)	Aminomethyl Propanol
	-	Wasser dem.	(33)	Aqua dem
		Parfümöl	•	
	-	Cremophor RH 40	(1)	PEG-40 Hydrogenated
35	_	-	• •	Castor Oil
	0,10	Karion F Liquid	(20)	Sorbitol
	0,10	Euxyl K100	(42)	Benzyl Alcohol, Methyl-
				chloroisothiazolinone,
			••	Methylisothiazolinone
40	2,00	Hydroxypropylguar	· <b>-</b>	Hydroxypropylguar
	Liefer			
	(1)	BASF Aktiengesellschaf	f <del>-</del>	
		Merck KGaA Schülke & Mayr GmbH		

(56) Angus Chemical Company



# (65) ISP Global Technologies Deutschland GmbH

Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 1l) und Allianz LT-120

5	8	Rohstoff	Lieferant	INCI
	0,50	Ultrez 10	(6)	Carbomer
	90,01	Wasser dem.		Aqua dem.
	0,70	Triethanolamin Care	(1)	Triethanolamine
10	6,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
	2,00	Allianz LT-120	(61)	Acrylates/C1-2
				Succinates/Hydroxy-
				acrylates Copolymer
	0,19	AMP	(56)	Aminomethyl Propanol
15	q.s.	Parfümöl		
	q.s.	Cremophor CO 40	(1)	PEG-40 Hydrogenated
				Castor Oil
	0,10	Pluracare E400	(1)	PEG-8
	0,10	Euxyl K100	(42)	•
20	0,50	Natrosol 250 HR	(4)	Hydroxyethylcellulose
	Liefer	ranten		
	(1)	BASF Aktiengesellschaf	· +	
	(4)	Aqualon GmbH		
25	( <del>4</del> )	B.F. Goodrich Company	Chemical Di	vision
23			CHEMICAL DI	V1310II
		Schülke & Mayr GmbH		•
	(56)	Angus Chemical Company	•	
	(61)	Röhm & Haas GmbH		

# 30 Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 1l) und Fixomer A30

	8	Rohstoff	Lieferant	INCI
	7,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
35	7,00	Fixomer A30	-	
	0,70	Triethanolamin Care	(1)	Triethanolamine
	q.s.	Parfümöl		
	q.s.	Cremophor CO 40	(1)	PEG-40 Hydrogenated
				Castor Oil
40	0,10	D-Panthenol USP	(1)	Panthenol
	0,10	Euxyl K100	(42)	Benzyl Alcohol, Methyl-
			-	chloroisothiazolinone,
				Methylisothiazolinone
	84,90	Wasser dem.		Aqua dem.
45	1,00	Sepigel 305	(175)	

#### Lieferanten

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- (42) Schülke & Mayr GmbH
- (175) Seppic

5

Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11) und PVF

	8	Rohstoff	Lieferant	INCI
				•
10	0,50	Carbopol 940	(6)	Carbomer
	90,50	Wasser dem.		Aqua dem.
	0,70	Triethanolamin Care	(1)	Triethanolamine
	7,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	·
	1,00	PVF	(72)	Polyvinylformamide
15	q.s.	Parfümöl		
	q.s.	Cremophor RH 40	(1)	PEG-40 Hydrogenated
				Castor Oil
	0,10	Euxyl K100	(42)	Benzyl Alcohol, Methyl-
				chloroisothiazolinone,
20				Methylisothiazolinone
	0,10	Uvinul MC 80	(1)	Ethylhexyl Methoxy-
			,	cinnamate
	0,10	Abil 8843	(44) PEG	-14 Dimethicone
		·	•	

#### 25 Lieferanten

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- (6) B.F. Goodrich Company Chemical Division
- (42) Schülke & Mayr GmbH
- (44) Th. Goldschmidt AG
- 30 (72) National Starch & Chemical Limited

Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11)

	8	Rohstoff	Lieferant	INCI
35			•	
	0,50	Carbopol 940	(6)	Carbomer
	88,50	Wasser dem.		Aqua dem.
	0,70	Triethanolamin Care	(1)	Triethanolamine
				Ethylenediamine
40	10,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	•
	q.s.	Parfümöl		
	q.s.	Cremophor CO 40	(1)	PEG-40 Hydrogenated
				Castor Oil
	0,10	Euxyl K100	(42)	Benzyl Alcohol, Methyl-
45				chloroisothiazolinone,
			•	Methylisothiazolinone
	0,10	1,2 Propylenglykol Car	e (1)	Propylene Glycol

i i Sart

44

0,10 Isopropylmyristat (27) Isopropyl Myristat

#### Lieferanten

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- 5 (6) B.F. Goodrich Company Chemical Division
  - (27) Cognis Deutschland GmbH
  - (42) Schülke & Mayr GmbH

Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11)

10

	*	Rohstoff	Lieferant	INCI
	10,00	Polymer 1g) bis 11)	. (1)	•
	15,00	Ethanol 96 %		
15	72,70	Wasser dem.		Aqua dem
	0,10	Parfümöl		• • • •
	0,10	Glycerin	(20)	Glycerin
	0,10	D-Panthenol USP	(1)	Panthenol
	2,00	Natrosol 250 HR	(4)	Hydroxyethylcellulose
20			• .	

#### Lieferanten

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- (6) B.F. Goodrich Company Chemical Division
- (20) Merck KGaA
- 25 (4) Aqualon GmbH

Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11)

	8	Rohstoff	Lieferant	INCI
30		• •		
	0,50	Carbopol ETD 2001	(6)	Carbomer
	88,50	Wasser dem.	•	Aqua dem.
	0,70	Triethanolamin Care	(1)	Triethanolamine
	10,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
35	q.s.	Parfümöl		
	q.s.	Cremophor CO 40	(1)	PEG-40 Hydrogenated
				Castor Oil
	0,10	Nipagin M	(34)	Methylparaben
	0,10	Uvinul MC 80	" <b>(1)</b>	Ethylhexyl Methoxy-
40				cinnamate
	0,10	Abil 8843	(44) PEG-	·14 Dimethicone

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- 45 (6) B.F. Goodrich Company Chemical Division
  - (34) Nipa Laboratories Ltd.
  - (44) Th. Goldschmidt AG



# Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11)

	8	Rohstoff	Lieferant	INCI
5	10,00 q.s.	Polymer 1g) bis 11) Parfümöl	(1)	
	q.s.	Cremophor CO 40	(1)	PEG-40 Hydrogenated Castor Oil
	0,10	Palatinol A	(1)	Diethyl Phthalate
10	0,10	Luvitol EHO	(1)	Cetearyl Ethylhexanoate
	0,10	Cetiol HE	(27)	PEG-7 Glyceryl Cocoate
	0,10	Euxyl K100	(42)	Benzyl Alcohol, Methyl-
				chloroisothiazolinone, Methylisothiazolinone
15	87,70			Aqua dem.
	2,00	Luvigel EM	(1)	Caprylic/Capric Tri-
		•		glyceryde, Acrylates
				Copolymer
		•	•	

#### 20 Lieferanten

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- (27) Cognis Deutschland GmbH
- (42) Schülke & Mayr GmbH

# 25 Festigerlösung mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11)

	8	Rohstoff	Lieferant	INCI
30	30,00	Ethanol 96 %. Wasser dem.		Alcohol Aqua dem.
		Dow Corning 190 Pol	yether (16)	Dimethicone Copolyol
		Parfümöl		
	0,10	Uvinul MC 80	(1)	Ethylhexyl, Methoxy- cinnamate
35	0,10	D-Panthenol USP	(1)	Panthenol
	7,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	•

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- **40** (16) Dow Corning Corporation

Festigerlösung mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11)

			-	J 22,
	8	Rohstoff	Lieferant	INCI
5	0,10	Dow Corning 190 Polye	ther (16)	Dimethicone Copolyol
		Dow Corning 344 fluid		Cyclomethicone
	q.s.	Parfümöl		-
	53,85	Ethanol 96 %		Alcohol
		Wasser dem.		Aqua dem.
10	6,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
	Liefe	ranten		
		BASF Aktiengesellscha	ft	·
		Dow Corning Corporation		
15		<u>-</u>		·
	Festi	gerlösung mit Polymer g	emäß Bsp. 1g	g) bis 11)
•	8	Rohstoff	T	
		Konscorr	Lieferant	INCI
20	0,10	D-Panthenol USP	(1)	Panthenol
	0,10	Nutrilan Keratin W	`.	
		Elastin PG 2000	;	Hydrolyzed Elastin
		Uvinul M 40	(1)	Benzophenone-3
		Wasser dem.		Aqua dem.
25		Ethanol 96 %		Alcohol
	_	Parfümöl		
	5,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	·
	Liefer	anten	·	
30		BASF Aktiengesellschaf	t	
			,	
	Festig	erlösung mit Polymer ge	emäß Bsp. 1g	) bis 11) und Luviquat FC
	550			•
35	&	Rohstoff	Lieferant	INCI
	4,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	Polyvinylcaprolactam
	3,50	Luviquat FC 550	(1)	Polyquaternium-16
		Ethanol 96 %		Alcohol
40		Wasser dem. Aqua dem.		
	q.s.	Parfümöl		

#### Lieferanten

(1) BASF Aktiengesellschaft

47

### Festigerlösung mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11)

		·		
	8	Rohstoff	Lieferant	INCI
5	4,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	•
		Pluracare E 400	(1)	PEG-8
	0,10	Parfümöl		
	10,00	Wasser dem.		•
	85,70	Ethanol 96 %		Alcohol
10				
	Liefe	ranten		
	(1)	BASF Aktiengesellscha	ft ·	·
			•	
	Pumpsp	oray mit Polymer gemäß	Bsp. 1g) bis	11)
15				
	8	Rohstoff	Lieferant	INCI
		•	•	•
		Polymer 1g) bis 11)	(1)	
		Ethanol 96 %		Alcohol
20	-	Parfümöl		
	0,10	Uvinul MC 80		Ethylhexyl Methoxy-
	0 10	Date (2)	•	cinnamate
	0,10	Dow Corning 190	(16)	PEG/PPG-18/18 Dimethi-
25				cone
2,	Liefer	anten		·
		BASF Aktiengesellschaf	F <del>+</del>	
٠.		Dow Corning Corporation		
	(-0)	· ·	· ·	
30	Pumpsp	ray mit Polymer gemäß	Bsp. 1g) bis	11)
	8	Rohstoff	Lieferant	INCI
	•			11101

	₹	Rohstoff	Lieferant	INCI
	26,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	•
35	4,00	Luviskol Plus	(1)	Polyvinylcaprolactam
	69,60	Ethanol 96 %		Alcohol
	0,10	Uvinul MC 80	(1)	Ethylhexyl Methoxy- cinnamate
	0,10	Dow Corning 344	· (16)	Cyclomethicone
40	0,10	Dow Corning 556	(16)	Phenyl Trimethicone

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- (16) Dow Corning Corporation

Aerosolspray NON VOC mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11)

	8	Rohstoff	Lieferant	INCI
5	-	Polymer 1g) bis 11) Parfümöl	(1)	
	-	1,2 Propylenglykol Car	e (1)	Propylene Glykol
	0,10	Citroflex 2	(53)	Triethyl Citrate
	46,70	Wasser dem.		Aqua dem
10	40,00	HFC 152A	-	Hydrofluorocarbon 152a
	Liefer	anten BASF Aktiengesellsch	naft	
	(53)	Pfizer Chemie		•
15	(55)			

Aerosolspray NON VOC mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 1l) und Luviset CAN

	ક	Rohstoff	Lieferant	INCI
20				
	10,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	· ·
	2,00	Luviset CAN	(1)	VA/Crotonates/Vinyl
				Neodecanoate Copolymer
	0,16	AMP .	(56)	Aminomethyl Propanol
25	0,10	Parfümöl		
	0,10	Phytantriol	(1)	Phytantriol
	52,64	Wasser dem.		Aqua dem.
	35,00	HFC 152A	_	Hydrofluorocarbon 152a
			•	

#### 30 Lieferanten

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- (56) Angus Chemical Company

Aerosolspray VOC 55 mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 1l) und Luvi-35 set P.U.R.

	₴ .	Rohstoff	Lieferant	INCI
	7,00	Polymer 1g) bis 11)	·· (1)	
40	7,00	Luviset P.U.R.	(1)	Polyurethane-1
				Neodecanoate Copolymer
	14,30	Ethanol absolut		Alcohol
	36,50	Wasser dem.		Aqua dem.
	0,10	1,2 Propylenglykol Car	e (1)	Propylene Glycol
45	0,10	Parfümöl		
	40,00	DME	-	Dimethylether

#### Lieferanten

(1) BASF Aktiengesellschaft

Aerosolspray VOC 55 mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 1l) und Luviskol Plus

5

	8	Rohstoff	Lieferant	INCI
	10 00	Delimon 1-1 his 111	(1)	
	10,00	Polymer lg) bis 11)	(1)	
	5,00	Luviskol Plus.	(1)	Polyvinylcaprolactam
10	17,00	Ethanol absolut	•	Alcohol
	32,80	Wasser dem.		Aqua dem.
	0,10	Niacinamide	<u></u>	Niacinamide
	0,10	Parfümöl		
	35,00	DME	<del>-</del> :	Dimethylether
15				

#### Lieferanten

(1) BASF Aktiengesellschaft

Aerosolspray VOC 80 mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11) und 20 Luvimer 100P

	€	Rohstoff	Lieferant	INCI
	10,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
25	1,00	Luvimer 100P	(1)	Acrylates Copolymer
	0,24	AMP	(56)	Aminomethyl Propanol
	35,00	Ethanol absolut	•	Alcohol
	8,56	Wasser dem.		Aqua dem.
	0,10	Belsil CM040	(156)	Cyclopentasiloxane
30	0,10	Parfümöl		
	10,00	n-Butan	-	Butane
	35,00	DME		Dimethylether

- **35** (1) BASF Aktiengesellschaft
  - (56) Angus Chemical Company
  - (156) Wacker Chemie GmbH



Aerosolspray VOC 80 mit Polymer gemäß Bsp. lg) bis 11) und Luviskol VA37

	8	Rohstoff	Lieferant	INCI
5				
	10,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
	4,00	Luviskol VA37	(1)	VP/VA Copolymer
	38,00	Ethanol absolut		Alcohol
	7,70	Wasser dem.		Aqua dem.
10	0,10	D-Panthenol USP	(1)	Panthenol
	0,10	Dow Corning 556	(16)	Phenyl Trimethicone
	0,10	Parfümöl		
	40,00	DME	· _	Dimethylether

#### 15 Lieferanten

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- (16) Dow Corning Corporation

Aerosolspray ohne Wasserzusatz mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11)
20 und Luviflex Silk

	8	Rohstoff	Lieferant	INCI
	7,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	•
25	4,00	Luviflex Silk.	(1)	PEG/PPG-25/25 Dimethi
	0,47	AMP	(56)	cone/Acrylates Copolymer Aminomethyl Propanol
	48,23	Ethanol absolut	•	Alcohol
	0,10	Palatinol A	(1)	Diethyl Phthalate
30	0,10	D-Panthenol USP	(1)	Panthenol
	0,10	Parfümöl		
	10,00	Propan/Butan	-	Propane/Butane
	30,00	DME	-	Dimethylether

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- (56) Angus Chemical Company

51

Aerosolspray ohne Wasserzusatz mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11) und Amphomer

€	Rohstoff	Lieferant	INCI
10,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
1,00	Amphomer 28-4910	(72)	Acrylates Copolymer
0,17	AMP	(56)	Aminomethyl Propanol
43,53	Ethanol absolut		Alcohol
0,10	Dow Corning 193	(16)	PEG-12 Dimethicone
0,10	Dow Corning 556	(16)	Phenyl Trimethicone
0,10	Parfümöl		
45,00	DME	-Dimeth	nylether
	10,00 1,00 0,17 43,53 0,10 0,10	10,00 Polymer 1g) bis 1l) 1,00 Amphomer 28-4910 0,17 AMP 43,53 Ethanol absolut 0,10 Dow Corning 193 0,10 Dow Corning 556 0,10 Parfümöl	10,00 Polymer 1g) bis 1l) (1) 1,00 Amphomer 28-4910 (72) 0,17 AMP (56) 43,53 Ethanol absolut 0,10 Dow Corning 193 (16) 0,10 Dow Corning 556 (16) 0,10 Parfümöl

#### **15** Lieferanten

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- (16) Dow Corning Corporation
- (56) Angus Chemical Company
- (72) National Starch & Chemical Limited

20

Mischvorschriften

#### PUMP SCHAUMHAARFESTIGER

25	3,00	Polymer 1g)	
	1,00	Luviquat Mono CP	Hydroxyethyl Cetyl- dimonium Phosphate
	0,20	Cremophor A 25	Ceteareth-25
	0,40	Parfümöl PC 910.781/Cremophor	
30	95,40	Wasser dem.	Aqua dem.
	q.s.	Konservierungsmittel	·

#### Herstellung:

Aus den Komponenten eine gleichmäßige Mischung herstellen und 35 in eine Pumpschaumflasche abfüllen.

#### PUMP-SPRAY

A	q.s.	Cremophor CO 40	PEG-40 Hydrogenated
40			Castor Oil
	q.s.	Parfümöl	
	75,50	Wasser dem.	Aqua dem.
	7,30	Polymer 1h)	
В	1,00	1,2-Propylenglykol Care	Propylene Glycol
45	0,20	Uvinul P 25	PEG-25 PABA
	1,00	Luviquat HM 552	Polyquaternium-16

15,00 Ethanol 96 %

Alcohol

#### Herstellung:

Phase A anrühren. Die Komponenten der Phase B nacheinander 5 zugeben und gleichmäßig verteilen. Dann alles abfüllen.

#### STYLING WATER

	Α	0,70	Cremophor CO 40	PEG-40 Hydrogenated
10				Castor Oil
		0,20	Parfümöl	
		75,10	Wasser dem.	Aqua dem.
		7,30	Polymer 1i)	•
	В	1,00	1,2-Propylenglykol Care	Propylene Glycol
15		0,50	Luviquat Care	Polyquaternium-44
		0,20	Uvinul P 25	PEG-25 PABA
		15,00	Ethanol 96 %	Alcohol

#### Herstellung:

20 Phase A anrühren. Die Komponenten der Phase B nacheinander zugeben und gleichmäßig verteilen. Dann alles abfüllen. HAARSCHAUM

25	A	0,70	Cremophor CO 40		G-40 Hydrogenated stor Oil
		0,20	Parfümöl	•	
		78,50	Wasser dem.	Aç	rua dem.
	В	0,50	Luviquat Mono LS		ocotrimonium Metho- alfate
30		6,70	Polymer 1g)		
		2,50	Luviquat Hold	Po	olyquaternium-46
		0,20	Uvinul P 25	PE	G-25 PABA
		0,50	Pluracare E 400	·PE	· ·
		0,20	Cremophor A 25	Ce	eteareth-25
35		q.s.	Konservierungsmittel		
	С	10.00	Propan/Butan 3.5 bar	(20°C)	Propane/Butane

#### Herstellung:

Phase A anrühren. Die Komponenten der Phase B nacheinander **40** zugeben und gleichmäßig verteilen. Mit Phase C abfüllen.

#### STYLING MOUSSE

	Α	2,00	Luviquat Mono LS	Cocotrimonium Methosulfate
		q.s.	Parfümöl	
5	В	62,85	Wasser dem.	Aqua dem.
		7,00	Polymer 1h)	·
		2,00	Luviquat PQ 11	Polyquaternium-11
		0,20	Cremophor A 25	Ceteareth-25
		0,50	D-Panthenol USP	Panthenol
10		0,05	Uvinul MS 40	Benzophenone-4
		0,20	Dow Corning 949 Cationic	
		15,00	Ethanol 96 %	Alcohol
	С	0,20	Natrosol 250 HR	Hydroxyethylcellulose
	D	10,00	Propan/Butan 3,5 bar (20°	C) Propane/Butane
15		•		

#### Herstellung:

Phase A mischen. Die Komponenten der Phase B nacheinander zugeben und mischen. Phase C zugeben und rühren bis gleichmäßig verteilt. Den pH-Wert auf 6-7 einstellen. Mit Phase D abfüllen.

20

#### SCHAUMFESTIGER

	A	2,00	Luviquat Mono LS	Cocotrimonium Methosulfate
		q.s.	Parfümöl	
25	В	83,13	Wasser dem.	Aqua dem.
		0,47	AMP	Aminomethyl Propanol
		0,20	Konservierungsmittel	
		0,20	Abil B 8843	Dimethicone Copolyol
	С	4,00	Polymer 11)	
30	D	10,00	Propan/Butan 3,5 bar (20°	C) Propane/Butane

#### Herstellung:

Phase A mischen. Phase B einwiegen und klar lösen. Phase B in Phase A einrühren.

35 Phase C zugeben und rühren. Mit Phase D abfüllen.

#### WETLOOK-SCHAUMFESTIGER

A	3,00	Luviquat Mono LS	Cocotrimonium N	Methosulfate
40	0,20	Parfümöl		
В	78,80	Wasser dem.	Aqua dem.	
С	5,00	Glycerin 87 %	Glycerin	
	q.s.	Konservierungsmittel	•	•
	3,00	Polymer 11)		
45 D	10.00	Propan/Butan 3.5 bar	(20°C) Propage/Buta	me

#### Herstellung:

Phase A mischen. Phase B in Phase A einrühren. Phase G zugeben. Mit Phase D abfüllen.

#### 5 SCHAUMCONDITIONER

	5,00	Luviquat PQ 11	Polyquaternium-11
	5,00	Polymer 1f)	
	0,50	Luviquat Mono CP	Hydroxyethyl Cetyl-
10			dimonium Phosphate
	10,00	Ethanol abs.	Alcohol
	0,40	Parfümöl "Carina"/Cremophor RH	
	q.s.	Konservierungsmittel	
	69,10	Wasser dem.	Aqua dem.
15	10,00	Propan/Butan	Propane/Butane

#### Herstellung:

Alles zusammenwiegen, rühren bis homogen verteilt, abfüllen.

#### 20 GLANZ HAARWACHS

	5,00	Luvitol EHO	Cetearyl Octanoate
	5,00	Rizinusöl	Castor (Ricinus
			Communis) Oil
25	17,00	Vaseline	Petrolatum
	7,00	TeCero-Wachs 1030 K	Microcrystalline Wax
	6,00	Bienenwachs 3044 PH	Bees Wax
	5,00	Polymer 1i) (wasserfrei)	
	3,00	Uvinul MBC 95	4-Methylbenzylidene
30		•	Camphor
	2,00	Uvinul BMBM	Butyl Methoxydibenzoyl-
			methane
	0,10	Phytantriol	Phytantriol
	0,50	Phenoxyethanol	Phenoxyethanol
35	48,40	Paraffinöl, dickflüssig	Mineral Oil
	,00	Dow Corning 556 fluid	Phenyl Trimethicone
	q.s.	Parfümöl	·

#### Herstellung:

40 Die Komponenten der Phase A einwiegen und aufschmelzen.

#### FARB-BALSAM

	A	1,50	Cremophor A 6	Ceteareth-6, Stearyl Alcohol
		1,50	Cremophor A 25	Ceteareth-25
5		3,00	Cetylstearylalkohol	Cetearyl Alcohol
		6,00	Luvitol EHO	Cetearyl Octanoate
		0,30	Phytantriol	Phytantriol
	В	7,70	Luviquat Care	Polyquaternium-44
		6,00	Polymer 11)	*
10		2,00	1,2-Propylenglykol Care	Propylene Glycol
		1,00	D-Panthenol USP	Panthenol
		q.s.	Konservierungsmittel	
		70,87	Wasser dem.	Aqua dem.
	С	0,05	Basic Violet 14	C.I. 42510, Basic Violet 14
15		0,08	Basic Red 76	C.I. 12245, Basic Red 76
	•	q.s.	Parfümöl	•
		q.s.	Citronensäure	Citric Acid

#### Herstellung:

20 Die Phasen A und B getrennt auf ca. 80°C erwärmen. Phase B unter Homogenisieren in Phase A einrühren, kurz nachhomogenisieren. Abkühlen auf ca. 40°C, Phase C hinzugeben und nochmals kurz homogenisieren. Den pH-Wert auf 6 bis 7 einstellen.

#### 25 HAIR REPAIR TREATMENT

	A	0,20	Luvitol EHO	Cetearyl Octanoate
		3,00	Polymer 1f)	•
		0,10	Phytantriol	Phytantriol
30		2,00	Cremophor CO 40	PEG-40 Hydrogenated
				Castor Oil
	В	q.s.	Parfümöl	
		2,00	Luviquat Mono LS	Cocotrimonium Methosulfate
	C	79,70	Wasser dem.	Aqua dem.
35	D	2,00	Luviquat FC 905	Polyquaternium-16
		1,00	Silikonöl SF 1288	Dimethicone Copolyol
		q.s.	Konservierungsmittel	
		10,00	Ethanol 96 %	Alcohol
		q.s.	Citronensäure	Citric Acid

#### Herstellung:

Die Phasen A und B getrennt mischen. Phase C in Phase B einrühren. Die Lösung aus den Phasen B und C in die Phase A einrühren. Phase D zugeben und rühren bis zur Verdickung.

45 Den pH-Wert auf 4 bis 5 einstellen.

#### HAIR GUM

			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
A	0,50	Glucamate SSE-20	PEG-20 Methyl Glucose
			Sesquistearate
5	q.s.	Cremophor CO 40	PEG-40 Hydrogenated
			Castor Oil
	q.s.	Parfümöl	
	30,00	Wasser dem.	Aqua dem.
В	10,00	Luviquat Hold	Polyquaternium-46
10	2,00	Luviskol K 90	PVP
	6,00	Polymer 2a)	
	0,30	Germall 115	Imidazolidinyl Urea
	0,10	Euxyl K 100	Benzyl Alcohol, Methyl-
			chloroisothiazolinone,
15			Methylisothiazone
	0,50	D-Panthenol USP	Panthenol
	5,00	Pluracare E 6000	PEG 90
	3,00	1,2-Propylenglykol Care	Propylene Glycol
	40,10	Wasser dem.	Aqua dem.
<b>20</b> C	2,50	Natrosol 250 HR	Hydroxyethylcellulose

#### Herstellung:

Phase A solubilisieren. Phase B lösen und in Phase A einrühren. Phase C in die Lösung aus den Phasen A und B einrühren.

25

#### SILKY HAAR-COCKTAIL

	A	3,00	Luvigel EM	Caprylic/Capric Triglyceride,
			-	Acrylates Copolymer
30		3,00	Polymer 2a) (wasserfrei)	
		0,50	Wacker Belsil DMC 6031	Dimethicone Copolyol
		2,00	Wacker Belsil DM 1000	Dimethicone
		3,00	Wacker Belsil CM 1000	Cyclomethicone, Dimethiconol
		2,00	Wacker Belsil ADM 6057E	Amodimethicone, Cetrimonium
35				Chloride, Trideceth-10
		2,00	Wacker Belsil PDM 200	Phenyl Trimethicone
		1,00	Macadamianußöl	Macadamia (Ternifolia)
				Nut Oil
		0,50	Vitamin E-Acetat	Tocopheryl Acetate
40		1,00	Cremophor CO 40	PEG-40 Hydrogenated
				Castor Oil
		q.s.	Parfümöl	
	В	77,54	Wasser dem.	Aqua dem.
		0,46	AMP	Aminomethyl Propanol
45		4,00	Luviflex Silk	PEG/PPG-25/25 Dimethicone/
				Acrylates Copolymer
		q.s.	Konservierungsmittel	

#### Herstellung:

Die Komponenten der Phase A mischen. Phase B lösen. Phase B unter Homogenisieren in Phase A einrühren.

#### 5 OIL SHEEN MOISTURIZER

A	2,00	Cetylalkohol	Cetyl Alcohol
	1,00	Solan ELD	PEG-75 Lanolin
	4,00	Glycerinmonostearat	Glyceryl Stearate
10	1,00	Cremophor A 25	Ceteareth-25
	4,00	Luvitol EHO	Cetearyl Octanoate
В	10,00	Glycerin 87 %	Glycerin
	5,00	Polymer 2b)	
	2,00	1,2-Propylenglykol Care	Propylene Glycol
15	1,00	Luviquat Mono LS	Cocotrimonium Methosulfate
	1,50	Silicone Microemulsion	Trimethylsilylamodimethi-
			cone, SM 2115 Octoxynol-40,
			Isolaureth-6, Glycerin
	1,00	Cremophor PS 20	Polysorbate 20
20	67,00	Wasser dem.	Aqua dem.
С	0,50	D-Panthenol USP	Panthenol
	q.s.	Konservierungsmittel	
	q.s.	Parfümöl	• .
	q.s.	Citronensäure	Citric Acid
25	•	·	

#### Herstellung:

Die Phasen A und B getrennt auf ca. 80°C erwärmen. Phase B in Phase A einrühren und homogenisieren. Abkühlen auf ca. 40°C, Phase C zugeben und nochmals gut homogenisieren.

30

#### SETTING CREAM HIGH GLOSS

			•	
	. <b>A</b>	5,00	Cetylalkohol	Cetyl Alcohol
		10,00	Tegin	Glyceryl Stearate SE
35		5,00	Isopropylmyristat	Isopropyl Myristate
		q.s.	Konservierungsmittel	•
		1,00	Dow Corning 200 fluid	Dimethicone
	В	5,00	Glycerin 87 %	Glycerin
		5,00	Polymer 2b)	
40		0,20	Edeta BD	Disodium EDTA
		2,00	Luviskol K 30	PVP
		66,80	Wasser dem.	Aqua dem.
	С	a.s.	Parfümöl	•

#### Herstellung:

Die Phasen A und B getrennt auf ca. 80°C erwärmen. Phase B in Phase A einrühren und homogenisieren. Abkühlen auf ca. 40°C, Phase C hinzugeben und nochmals kurz homogenisieren.

5

#### DAUERWELLE

	A	70,95	Wasser dem.	Aqua dem.
		3,00	Polymer 2c)	•-
10		0,20	Tego Betain L 7	Cocamidopropyl Betaine
		0,20	Cremophor PS 20	Polysorbate 20
		1,25	Luviquat FC 905	Polyquaternium-16
		0,20	Edeta BD	Disodium EDTA
		0,20	Natrosol 250 HR	Hydroxyethylcellulose
15	В	8,00	Thioglykolsäure 80 %	Thioglycolic Acid
	С	11,00	Ammoniaklösung 25 %	Ammonium Hydroxide
	D	5,00	Ammoniumcarbonat	Ammonium Carbonate

#### Herstellung:

20 Die Komponenten der Phase A einwiegen und mischen. Phase B in Phase A einrühren.

#### FIXIERUNG FÜR DAUERWELLE

25	A	1,00	Cremophor CO 40	PEG-40 Hydrogenated
				Castor Oil
		0,20	Parfümöl	• •
		2,00	Polymer 2c)	
		91,60	Wasser dem.	Aqua dem.
30	В	0,20	Tego Betain L 7	Cocamidopropyl Betaine
		0,20	Cremophor A 25	Ceteareth-25
		2,50	Luviquat FC 905	Polyquaternium-16
		q.s.	Konservierungsmittel	
	С	2,30	Wasserstoffperoxid 30 %	Hydrogen Peroxid
35	D	q.s.	Phosphorsäure 85 %	Phosphoric Acid

#### Herstellung:

Phase A solubilisieren. Die Komponenten der Phase B nacheinander zugeben und mischen. Phase C zugeben und erneut rühren. Den pH-40 Wert auf 3,0 bis 3,5 einstellen.

#### Patentansprüche

1. Verwendung von Polymerisaten aus

5

wobei das Gewichtsverhältnis von Monomer C zu Monomer B kleiner als 1:12 ist,

15

10

in kosmetischen Zubereitungen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das Polymerisat besteht aus

30 bis 59 Gew.-% Monomer A
40 bis 69 Gew.-% Monomer B
1 bis 4,9 Gew.-% Monomer C
0 bis 10 Gew.-% Monomer D
0 bis 10 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmonomermenge)
Polymer E

3. Verwendung nach Anspruch 1 bis 2 in haarkosmetischen Zubereitungen, insbesondere in Haarfestigungsmitteln und Haarshampoo.

30

- 4. Verwendung nach Anspruch 1 bis 2 in hautkosmetischen Zubereitungen.
- 5. Haarfestigende Zubereitungen, insbesondere in Form von Schäumen, Mousse, Spray oder Gel, wobei als wirksamer Bestandteil
  ein Polymerisat gemäß Anspruch 1 bis 2 verwendet wird.

This Page Blank (uspto)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

-	inte	onal	Application No
		EΡ	03/10373

A.	CLASSIF	ICATION OF	SUBJECT	MATTER	_
IP	°C 7	A61K7/	11	A61K7	//48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

#### B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

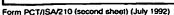
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, BIOSIS'

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 455 081 A (BASF AG) 6 November 1991 (1991-11-06) claims 1,10,11; examples 33-35,39; table 3	1-5
X	US 6 191 188 B1 (SCHEHLMANN VOLKER ET AL) 20 February 2001 (2001-02-20) cited in the application claims 1,9,10	1-5
X	DE 12 61 822 B (BASF AG) 29 February 1968 (1968-02-29) cited in the application column 1, line 7-20; claim 1; example 2	1-5
X	US 5 869 032 A (RAUBENHEIMER HANS-JUERGEN ET AL) 9 February 1999 (1999-02-09) column 4, line 54-61; claims 1,5-11	1-5

X Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
Special categories of cited documents :      "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the
<ul> <li>"E" earlier document but published on or after the international filing date</li> <li>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</li> <li>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</li> <li>"P" document published prior to the international filing date but</li> </ul>	invention  "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  "&" document member of the same patent family
later than the priority date claimed  Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 January 2004	04/02/2004
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Yon, J-M



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte	onal	Application No
	/EP	03/10373

		T/EP 03	/10373	
	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages		Relevant to claim No.	
X	WO 02 30368 A (COTY BV ; CERNASOV DOMINICA (US); KULKARNI RUPALI A (US); MACCHIO R) 18 April 2002 (2002-04-18) Claim 1; examples 1-4	·	क्किन 1−5	
X	EP 0 715 843 A (BASF AG) 12 June 1996 (1996-06-12) claim 1		1-5	
		·		
				٠
				•
		·		
	·		·	
			-	
; ;				

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

pnal Application No

	_(					03/10373
Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0455081	·A	06-11-1991	DE	4013872	A1	31-10-1991
			CA	2040963		31-10-1991
			DE	59102050		04-08-1994
	•		ĒΡ	0455081		06-11-1991
			ËS		T3	01-10-1994
			JP	3442407		02-09-2003
			JP	4225912		14-08-1992
			JP		B2	25-11-2003
			JP			10-04-2001
			JP 	2001097832	A 	10-04-2001
US 6191188	<b>B1</b> .	20-02-2001	DE	19701018		15-10-1998
			ΑT	206909		15-11-2001
			AU	720400		01-06-2000
			AU	5761698	Α	07-08-1998
•			BR	9714279	Α	18-04-2000
•			CN	1248905		29-03-2000
		1	CZ	9902460		13-10-1999
		•	DE	59705001		22-11-2001
			WO	9831328		23-07-1998
		•	ËΡ	0939611		08-09-1999
			ES	2165635		16-03-2002
			HÜ	0000818		28-08-2000
			JP	2001508456	T	26-06-2001
•		•	NO		À	13-09-1999
		•	RU	2197222		27-01-2003
			TW		B	01-04-2001
			ŽĀ	9800251		13-07-1999
DE 1261822	 В	29-02-1968	GB	1080237	 Д	23-08-1967
DE TEOTOEE	D	25 02 1500	JP	49008432		26-02-1974
 US 5869032	 А	09-02-1999	DE	4443568	A1	13-06-1996
	••	05 02 2555	CA	2164554		08-06-1996
		•	DE	59507952		13-04-2000
			EP	0715843		12-06-1996
			ES	2144092		01-06-2000
			JP	8259635		08-10-1996
WO 0230368	Α	18-04-2002	DE	10053052		06-06-2002
			MO	0230368		18-04-2002
			EP	1324738	A2	09-07-2003
EP 0715843	Α	12-06-1996	DE	4443568	A1	13-06-1996
			CA	2164554	A1	08-06-1996
			DE	59507952		13-04-2000
			ĒΡ	0715843		12-06-1996
			ES	2144092		01-06-2000
			- JP	8259635		08-10-1996
			U.			

This Page Blank (uspto)

ु अधिकार

#### A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

**IPK** 7 A61K7/11

A61K7/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

#### B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, BIOSIS'

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 455 081 A (BASF AG) 6 November 1991 (1991-11-06) Ansprüche 1, 10, 11; Beispiele 33-35, 39; Tabelle 3	1–5
X	US 6 191 188 B1 (SCHEHLMANN VOLKER ET AL) 20 Februar 2001 (2001-02-20) genannt in der Ammeldung Ansprüche 1,9,10	1-5

#### X | Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

X Siehe Anhang Patentfamilie

- Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzuschen ist
- "E" illteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdamm einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine m\u00e4ndliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Telefaxnr.	Telefonnr.

ategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in B	etracht kommenden Teile	Retr Anomalah M
		- Commission 1 CHC	Dou. Auspiuch Nr
X	DE 12 61 822 B (BASF AG) 29 Februar 1968 (1968-02-29) genannt in der Ammeldung Kolonne 4, Linie 7-20; Anspruch 1; Beispiel 2		1~5
X	US 5 869 032 A (RAUBENHEIMER HANS-JUERGEN ET AL) 9 Februar 1999 (1999-02-09) Kolonne 4, Linie 54-61; Anspruch 1, 5-11		1–5
X	WO 02 30368 A (COTY BV ;CERNASOV DOMINICA (US); KULKARNI RUPALI A (US); MACCHIO R) 18 April 2002 (2002-04-18) Anspruch 1; Beispiele 1-4		1-5
X	EP 0 715 843 A (BASF AG) 12 Juni 1996 (1996-06-12) Anspruch 1		1-5

# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 03/10373

Im Recherchenbericht Datum der			Datum der	Mitglied(er) der		<del>-</del>		
ngeführtes Patentdokument			Veröffentlichung		Patentfamilie	ı	Veröffentlichung	
							Yoronenthenang	
FP (	)455081	·A	06-11-1991	DE	401387	2 A 1	31-10-1991	
	7433001	^	00 11 1551	CA	204096		31-10-1991	
				DE	5910205		04-08-1994	
		•		EP				
					045508		06-11-1991	
				ES	205651		01-10-1994	
			•	JP	344240		02-09-2003	
				JP	422591		14-08-1992	
				JP	346917		25-11-2003	
				JP	200109783	2 A	10-04-2001	
US 6	5191188	<b>B1</b> .	20-02-2001	DE	19701018	B A1	15-10-1998	
		,		AT	206909		15-11-2001	
				ΑÙ	720400		01-06-2000	
				AU	5761698		07-08-1998	
	•			BR	9714279		18-04-2000	
				CN	124890!		29-03-2000	
				CZ	9902460		13-10-1999	
				DE	5970500		22-11-2001	
				WO	9831328			
				EP			23-07-1998	
			•	ES	0939611		08-09-1999	
					2165635		16-03-2002	
-				HU	0000818		28-08-2000	
				JP	2001508456		26-06-2001	
				NO	993440		13-09-1999	
				RU	2197222		27-01-2003	
				TW	427915		01-04-2001	
				ZA	9800251	L A 	13-07-1999	
DE 1	261822	В	29-02-1968	GB	1080237	7 A	23-08-1967	
				JP	49008432		26-02-1974	
115 5	869032	A	09-02-1999	DE	4443568		12-06-1006	
05 5	UUJUJE	^	03 06-1339	CA	2164554		13-06-1996	
			•	DE	59507952		08-06-1996 13-04-2000	
				EP	0715843		12-06-1996	
				ES	2144092			
							01-06-2000	
				JP 	8259635 	) A 	08-10-1996 	
WO 0	230368	Α	18-04-2002	DE	10053052	2 A1	06-06-2002	
				WO	0230368		18-04-2002	
				EP	1324738	8 A2	09-07-2003	
FP N	7158 <b>4</b> 3	A	12-06-1996	DE	4443568	λ1	13-06-1996	
L. U	, 130-73	^	12 00 1330	ÇA .	2164554		08-06-1996	
				DE	59507952		13-04-2000	
				EP	0715843			
				ES	2144092		12-06-1996	
				JP			01-06-2000	
				UΓ	8259635	A	08-10-1996	
				US	5869032	Α .	09-02-1999	

This Page Blank (uspto)